

石炭火力発電におけるバイオマス混焼に適応した脱硝触媒の開発に関する研究

著者	足立 健太郎
発行年	2016-03-25
学位授与番号	17104甲生工第247号
URL	http://hdl.handle.net/10228/5636

平成 27 年度 博士論文要約

石炭火力発電におけるバイオマス混焼に適応した
脱硝触媒の開発に関する研究

13897001 足立 健太郎

国立大学法人 九州工業大学大学院 生命体工学研究科
生体機能専攻 界面機能工学分野 春山研究室

主指導教官：春山 哲也 教授

第1章 序論.....	5
1. 1 緒言.....	6
1. 2 石炭焚き火力発電におけるバイオマス燃料の混焼.....	10
1. 3 火力発電所における排ガス規制と課題.....	10
1. 4 選択的接触還元法(SCR)による脱硝技術.....	11
1. 5 ハニカム状 SCR 触媒の開発経緯.....	13
1. 6 SCR 反応、SO ₂ 酸化反応および触媒形状.....	15
1. 7 燃料種とハニカム状触媒の特徴.....	19
1. 8 排ガスの性状と触媒の劣化要因.....	23
1. 9 本研究の目的と意義.....	26
参考文献.....	27
第2章 バイオマス混焼排ガスによる脱硝触媒の劣化機構解析.....	29
概要.....	30

第3章 バイオマス混焼排ガス適用のための、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスと性状に関して(触媒調製への無機凝集粉末塊のレオロジカル特性の適用).....	58
3. 1 緒言.....	59
3. 1. 1 本章の目的	59
3. 2 粉末の充填構造上の区分.....	59
3. 3 各種成形体製造法.....	62
3. 3. 1 押出成形、造粒.....	62
3. 3. 2 噴霧乾燥造粒(スプレードライ).....	62
3. 3. 3 転動造粒.....	62
3. 3. 4 打錠成形、強製造粒(乾式プレス成形).....	65
3. 3. 5 ドクターブレード.....	65
3. 3. 6 カレンダーロール.....	65
3. 3. 7 その他.....	67
3. 3. 7. 1 圧縮造粒(ロールプレス法).....	67
3. 3. 7. 2 CIP(Cold isostatic pressing; 冷間等方圧加圧法).....	68
3. 3. 7. 3 スリップキャストイング(泥漿鑄込).....	68
3. 3. 7. 4 射出成形.....	68
3. 4 成形までに必要な処理.....	70
3. 4. 1 押出成形(強製造粒)前処理.....	71
3. 4. 2 噴霧乾燥(熱利用)造粒前処理.....	72
3. 4. 3 ビード造粒(凝集造粒)前処理.....	72
3. 4. 4 打錠成形(強製造粒)前処理.....	73
3. 4. 5 ドクターブレード前処理.....	73
3. 4. 6 カレンダーロール前処理.....	73
3. 5 成形前処理としての混練について.....	74
3. 5. 1 混練の定義.....	74
3. 5. 2 混練にかかわる諸因子.....	75
3. 6 混練機の種類.....	75
3. 6. 1 ホイール型混練機.....	76
3. 6. 2 ブレード型混練機.....	76
3. 6. 3 ロール型混練機.....	79
3. 7 成形用添加剤.....	81
3. 8 混練方法変更による触媒成形体物性の調整.....	83
3. 8. 1 実験.....	83
3. 8. 2 実験結果および考察.....	84

3. 9 結言	86
参考文献	87
第 4 章 バイオマス混焼排ガス向脱硝触媒の設計、開発、検証	89
概要	90

第5章 結論.....	121
5. 1 結言.....	122
研究業績一覽.....	125
謝辞.....	126

第 1 章

序論

1. 1 緒言

我が国のエネルギー自給率はわずか6%程度（図1-1）であり、エネルギー資源のほとんどを海外からの輸入に頼っている。主要な原材料である石油に至っては99%以上を輸入に依存している状況にある¹⁾²⁾。これは、日本が世界第5位のエネルギー消費国であるにも関わらず、主要先進国の中で極めて低い割合である。また、東日本大震災後は一次エネルギー*に位置づけられる原子力の利用も減少し、原子力を含む1次エネルギーの自給率が震災前の2010年（平成22年）が19.9%あったのに対し、原発事故のあった2011年には11.2%、2012年は6.0%と年々大きく減っている（図1-2）³⁾。このように国民生活と産業活動の根源であるエネルギーの安定的な確保は、我が国にとって常に大きな課題である。

エネルギー政策としては、2002年6月に策定された「エネルギー政策基本法」に基づき「エネルギー基本計画」（以下「計画」という。）が策定されている。2015年4月には第四次計画が策定されているが、この計画書の前文に第四次計画策定にあたり以下の記載がある。

『（エネルギー政策）基本法に基づき、2003年10月に最初の計画が策定され、その後、2007年3月に第二次計画、2010年6月に第三次計画が策定された。第三次計画では、2030年に向けた目標として、エネルギー自給率と化石燃料の自主開発比率を倍増して自主エネルギー比率を約70%とすること、電源構成に占めるゼロ・エミッション電源（原子力及び再生可能エネルギー由来）の比率を約70%とすることなどを記載していた。しかし、第三次計画の策定後、エネルギーを巡る環境は、東日本大震災及び東京電力福島第一原子力発電所事故を始めとして、国内外で大きく変化し、我が国のエネルギー政策は、大規模な調整を求められる事態に直面することとなった。

第四次に当たる本計画は、こうした大きな環境の変化に対応すべく、新たなエネルギー政策の方向性を示すものである。』⁴⁾

つまり、我が国のエネルギー政策は、震災により化石燃料のみをベース電源とする方向に大きく舵を切らざるを得なかった訳である。また第四次計画には第1章に我が国のエネルギー需給構造が抱える課題、第2章にエネルギーの需給に関する施策についての基本的な方針が述べられ、そして第3章にエネルギーの需給に関する長期的、総合的かつ計画的に講ずべき施策が記載されている。第2章 第2節.1. 一次エネルギー構造における各エネルギー源の位置付けと政策の基本的な方向の中には、再生可能エネルギーは温室効果ガスを排出せず、国内で生産できることから、エネルギー安全保障に

も寄与できる有望かつ多様で、重要な低炭素の国産エネルギー源であるとされ、その政策の一つとして、木質バイオマス**等（バイオ燃料を含む）の利用が以下のように記載されている。

『未利用材による木質バイオマスを始めとしたバイオマス発電は、安定的に発電を行うことが可能な電源となりうる、地域活性化にも資するエネルギー源である。特に、木質バイオマス発電については、我が国の貴重な森林を整備し、林業を活性化する役割を担うことに加え、地域分散型のエネルギー源としての役割を果たすものである。一方、木質や廃棄物など材料や形態が様々であり、コスト等の課題を抱えることから、既存の利用形態との競合の調整、原材料の安定供給の確保等を踏まえ、分散型エネルギーシステムの中の位置付けも勘案しつつ、規模のメリットの追求、既存火力発電所における混焼など、森林・林業施策などの各種支援策を総動員して導入の拡大を図っていくことが期待される。輸入が中心となっているバイオ燃料については、国際的な動向や次世代バイオ燃料の技術開発の動向を踏まえつつ、導入を継続する。』⁴⁾

従って、我が国のエネルギー政策として、木質バイオマス等の発電用燃料の検討が推し進められることは間違いない。

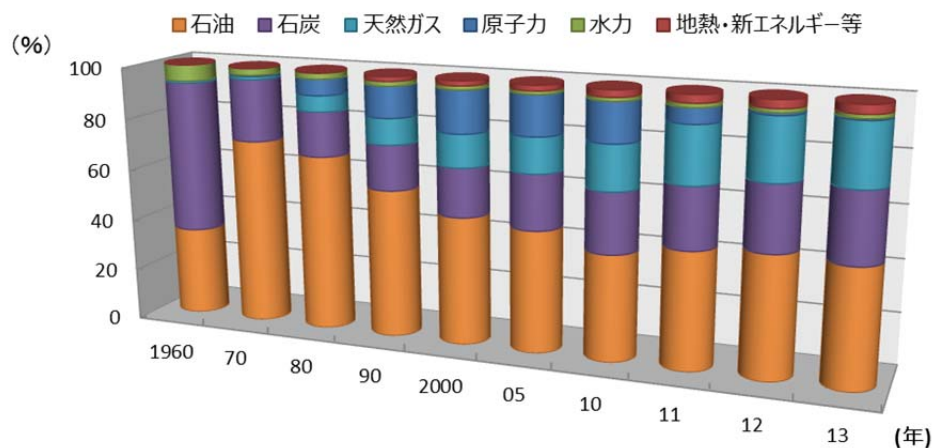
また、東日本大震災が発生して以降、火力発電の増加により、日本の温室効果ガスの排出量はほとんど削減できていない事は周知の通りであるが、震災後の復興対応が一往に行きあたりつつある中、政府は2015年12月にパリで開催する COP21（第21回国連気候変動枠組条約締結国会議）に提出する、温室効果ガスの削減目標案提出に向けて動いている。環境省と経済産業省の審議会が合同で策定したその内容は『2020年以降の温室効果ガス削減に向けた我が国の約束草案は、エネルギーミックスと整合的なものとなるよう、技術的制約、コスト面の課題などを十分に考慮した裏付けのある対策・施策や技術の積み上げによる実現可能な削減目標として、国内の排出削減・吸収量の確保により、2030年度に2013年度比▲26.0%（2005年度比▲25.4%）の水準（約10億4,200万t-CO₂）にすることとする。』となっており、また『(本) エネルギーミックスでは、総発電電力量に占める再生可能エネルギーの比率を22-24%程度である。』としている⁵⁾。本再生可能エネルギーは太陽光、風力への期待が大きいが、バイオマス発電も盛り込まれており、バイオマスの利用とそれに伴う技術開発は重要である。

***一次エネルギー：**

石油、石炭、天然ガス、水力、原子力など基本的に自然の中に存在するままの状態、利用できるエネルギーの事を一次エネルギーという。また枯渇性エネルギーと再生可能エネルギーと分類され、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料、原子力のウランは前者にあたり、太陽エネルギー（太陽光発電、太陽熱発電、太陽熱利用等）、風力、波力、バイオマス、地熱は後者に分類、定義されることがある。これに対し、この一次エネルギーを転換し電気やガソリン、ガスの形にしたものを二次エネルギーという。

****バイオマス：**

生物資源(bio)の量(mass)を表し、「動植物由来の、再生可能な有機性資源で化石資源を除いたもの」をバイオマスと呼ぶ。バイオマスの種類は主に、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、そして資源作物がある。廃棄物系バイオマスは、畜産資源(家畜排泄物など)、産業資源(廃棄される紙、パルプ廃液)、食品資源(食品残渣など)、林業資源(建設工場廃材、製材工場残材)、下水汚泥等があげられ、未利用バイオマスとしては、林産資源(間伐材など)、農産資源(稲わら・麦わら・もみ殻等)が、資源作物としては、糖質資源(さとうきび、てんさいなど)、でんぶん資源(とうもろこし、芋類など)、油脂資源(大豆、なたねなど)があげられる。



年	1960	1970	1980	1990	2000	2005	2010	2011	2012	2013
エネルギー自給率 (%)	58.1	15.3	12.6	17.1	20.4	19.3	19.9	11.2	6.3	6.0

(注1) IEAは原子力を一次エネルギー自給率に含める

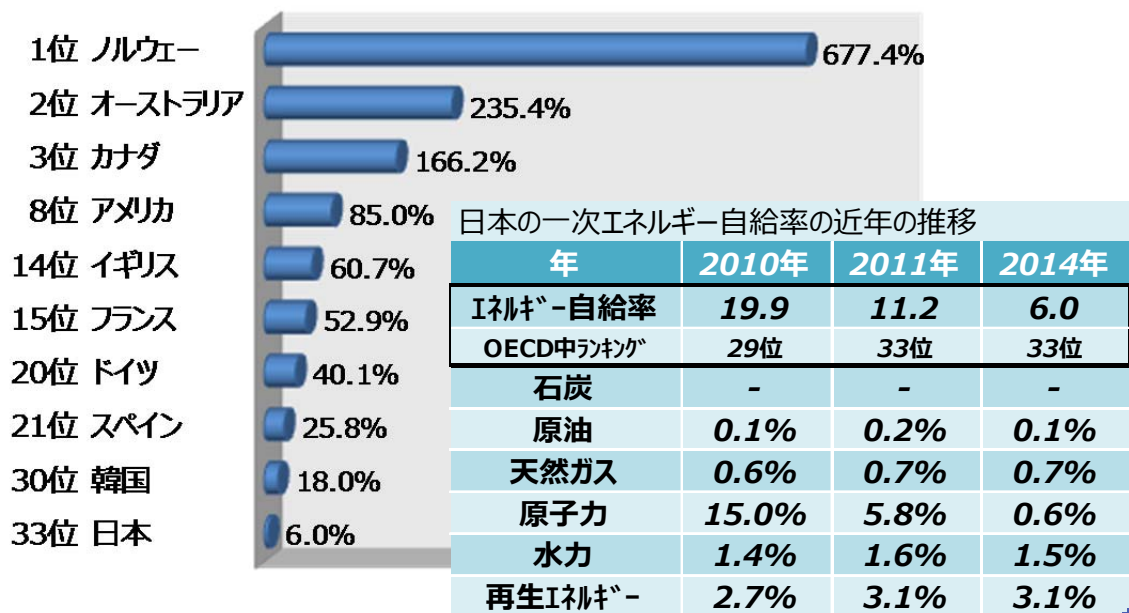
(注2) エネルギー自給率(%) = 国内生産量 / 一次エネルギー供給 × 100

(注3) 2013年は推計値

出典: IEA「Energy Balances of OECD Countries 2014 Edition」を基に作成

図1-1 日本のエネルギー国内供給構成及び自給率の推移¹⁾

出展: エネルギー白書, 経済産業省資源エネルギー庁



出典: IEA「Energy Balances of OECD Countries 2013 Edition」を基に作成
2012年は推計

図1-2 OECD 諸国の一次エネルギー自給率比較(2012年)と日本の近年の推移³⁾

出展: エネルギー白書, 経済産業省資源エネルギー庁

1. 2 石炭焚き火力発電におけるバイオマス燃料の混焼

現在、国内の火力発電の燃料種はおよそ、石炭が 26%、LNG が 58%、重油が 16% である。その中で石炭火力は燃料費が LNG などと比べ、安価であることから、数多くの火力発電所が運用稼働している⁶⁾。しかしながら、石炭火力では、他の燃料に比べて発熱量あたりの CO₂ 排出量が多いという背景があり、CO₂ 排出量削減のために、昨今では石炭燃料にバイオマス燃料を混焼させる運用が広く普及している。

電力会社においては、中国電力/三隅発電所において 2%の混焼率で、年間に 2 万トン以上の CO₂ 排出量を削減。九州電力/苓北発電所では 1%の混焼率で、年間 1 万トン程度の CO₂ 排出抑制できるとしている。その他にも、北陸電力では敦賀発電所に続き、七尾大田火力発電所 2 号機で運用開始、また中部電力/碧南火力発電所、東京電力/常陸那珂火力 1 号機、関西電力/舞鶴発電所 1 号、さらに北海道電力(株)/砂川発電所などで 3% 以下のバイオマス混焼を行っている⁷⁸⁾。

民間でも新日本製鐵(株)が混焼率 2%で、年間 5,000 トンの木質バイオマスを活用し、年間 7,000 トンの CO₂ を削減。常陸共同火力(株)/勿来発電所で、3%の混焼率で、年間 9 万トンの木質ペレットを使い、CO₂ 排出量は年間 15 万トン削減。で木質チップを石炭に 1~3%混合した実証実験を始めた。宇部興産(株)は、パームカーネルシェル PKS (Palm Kernel Shells:パーム椰子の種から核油を搾油した後の殻) を石炭と混合燃焼させる実証試験を開始し、年間 100 万トン以上のバイオマス燃料供給体制を確立するとしている⁹⁾。

1. 3 火力発電所における排ガス規制と課題 ^{11) 引用,転載許諾済}

1950 年台後半（昭和 30 年代）からの日本の高度成長に伴い、都市部における大気汚染が社会問題化し、1969 年（同 44 年）には日本で初めてのスモッグ警報が出された。この大気汚染の原因である窒素酸化物(NO_x)の排出規制が、硫黄酸化物(SO_x)に対する規制に続いて 1973 年（同 48 年）に、固定発生源および移動発生源（自動車）に対しはじまった。すなわち 1973 年 5 月に世界一厳しい環境基準が定められ、これに基づきこの基準値を所定の期間内に達成するために、同年 8 月、ボイラー、金属加熱炉、石油加熱炉、および硝酸製造施設等の大型固定発生源について、NO_x の第 1 次排出規制が実施された。

さらに 1975 年 12 月、対象施設の拡大等を主な内容とする第 2 次規制が実施された。対象施設はセメント焼成炉とコークス炉を加え（対象施設数 1,000→3,000、含 NO_x

排出量のほぼ 60%が対象となった)、また、排出ガス量を 10,000m³/h までに拡大した。このあと 1977 年 6 月に第 3 次規制、1979 年 8 月に第 4 次規制と排出基準が強化され、対象数の規模・種類が拡大された。また 1978 年には総量規制が実施されることになった。

第 1 次・第 2 次規制までは LNG などのクリーンガス主体で、概ね燃焼法の改善や燃料転換等の NO_x 発生抑制技術によって対処されてきたが、その後の対象施設の拡大をはじめとする規制強化は極めて厳しいものであり、産業界の対応は遅々として進まない状況にあった。このため第 2 次規制は実施を一時延期されることにもなったが、このような状況から環境基準の現実的な実現を促進するため、1978 年に環境基準が当初の 0.02ppm から 0.04~0.06ppm へと緩やかなものに改定された。これを契機にダーティかつ大口排出ガス発生源である電力関係の脱硝対策が本格的に始動することになった¹⁰⁾¹¹⁾。

1. 4 選択的接触還元法(SCR)による脱硝技術¹¹⁾¹²⁾

前項のような背景の下、数多くの排煙脱硝(窒素酸化物除去)技術の検討が行われたが、実用化されたのは、NH₃ による選択的接触還元法(SCR 法: Selective Catalytic Reduction)と、無触媒脱硝法(SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction)である。後者の SNCR 法は、触媒を用いずに、高温排ガスのボイラー内部に NH₃ を直接吹き込み、NO_x を除去する方法である。この方法は、触媒が不要でかつ設備コストが低い利点を有する。その反面、高い脱硝率を得る事が難しく、また制御も難しい。また脱硝反応以外でのボイラー内での NH₃ 消費も多く、ランニングコストとしてはかえって高くなる。さらには NH₃ のリーク量が多く、SO₃ 濃度の高い排ガスにおいては、酸性硫酸の析出の問題が発生する。この技術は、主に事業用小型ボイラーやごみ焼却炉等で用いられるにとどまっている。従って、固定発生源用としては、前者の SCR 法が広く実用化されており、石炭をはじめ、重油や LNG を燃料とした火力発電所の他に、ゴミ焼却場のような廃棄物処理施設の排ガス処理にも用いられている。

ここで 1 例として、火力発電所における脱硝システムのプロセスフローを図 1-3 に示す。

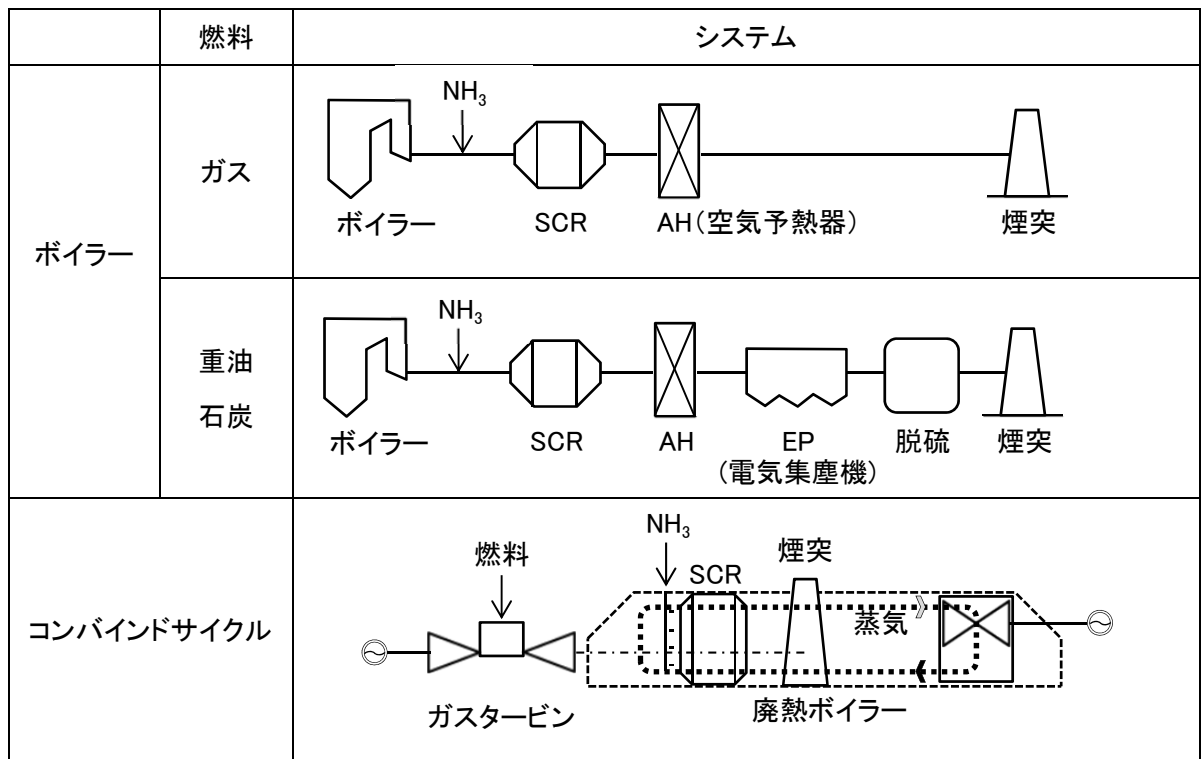


図1－3 脱硝システムプロセスフロー(火力発電所)¹¹⁾

出展: 足立ら, アロマティックス、66(4), 98-108 (2014), 転載許諾済

SCR 法の基本プロセスは、脱硝反応のための脱硝触媒リアクター（層）と還元剤である NH_3 を排ガスに注入するための NH_3 注入装置により構成される。火力発電所の脱硝システムの構成は、燃料種（排ガス発生源）および発電システムの種類によって異なるが、ボイラーの場合、図 1－3 のように、ボイラー後流と空気予熱器（AH）の間の $250\sim 400^\circ\text{C}$ の排ガス温度範囲に設置される。ボイラーからの排ガスは、 NH_3 注入ノズルから吹き込まれた NH_3 と混合され、ガス整流板などを経て脱硝触媒リアクターへ導入される。

1. 5 ハニカム状 SCR 触媒の開発経緯¹¹⁾

大気汚染防止のため、各機関にて触媒開発とパイロットプラントでのテストが急ピッチで行われる中、当初触媒形状は、粒状、ペレットおよびマカロニ状であったが、処理排ガス性状に適用できるように、ダストによるつまり抑制のため、ダストスルータイプのパイプ状が最終的にハニカム状へと変化した。特に触媒成分そのものを押出成形したソリッドタイプのハニカム触媒は、低圧力損失であり、かつ機械強度が強い特徴もっているため、世界的にも高い評価が得られ現在の主流となっている。

触媒成分として FeO_3 系、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒が一部実用化されたが、重油や石炭が燃料の場合、排ガス中に SO_x が含まれるため、これらの触媒成分は硫酸塩となり、著しい性能の劣化が観られた。最終的には高活性、耐酸性の点から、 TiO_2 を担体とし、活性種に V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 を用いた酸化物系触媒が主流となった。ソリッドハニカムタイプ以外の、板式ハニカム、コルゲートハニカムのような、ハニカム形状基材への触媒塗布型のハニカムの場合でも、この TiO_2 系の組成が適用されている¹²⁾¹³⁾。

日揮触媒化成の前身である触媒化成においても SCR 触媒の研究が開始され、当初は二本立てで研究が行われた。

一つは 1975 年に赤泥等を原料とする安価な耐 SO_x 性触媒の研究を実施したが、前述の通り、自社重油焚きボイラー排ガスによる実ガステストにおいて、触媒主成分の Fe_2O_3 が、硫酸塩化した結果、短時間で性能低下したため、同触媒の実用化を断念した。もう一つは、他社との共同開発で 1973 年に、 TiO_2 を担体とする耐 SO_x 性触媒組成を見出し、1974 年 4 月にはほぼ現在の組成 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ に到達している。

実用化に対しても、日揮触媒化成で触媒成形体形成技術、耐久性等種々の検討を実施し問題を解決した。

まず、排ガス中にダスト、 SO_x を含まず、ガス量が少なく、技術的に比較的やさ

しい石油化学系のクリーン排ガスには、 Al_2O_3 のビードを担体に活性体として V_2O_5 を担持した触媒を開発し、1976 年に 100m^3 が実機で活躍した。

ダスト含有排ガス用最初の触媒はパイプ状（外径 35mm, 内径 25mm, 長さ 1000mm）の触媒が採用され、ハニカム完成までの過渡期に性能発揮した。

石炭や重油などの火力発電用ボイラー排ガスは、高濃度のダストを含有しつつ、大量の排ガスを処理する必要があるため、ダストスルータイプで、低圧力損失が求められることからハニカム形状が採用された。そのハニカム触媒のサイズは、ハンドリングとコンパクトな充填サイズのため、ガス流通面として $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ (150mm^2) が標準となった。

1978 年にはボイラーメーカー経由で東京電力・大井発電所排煙脱硝プラントへ 100mm^2 ハニカム形状脱硝触媒 45m^3 を納入した。以降 150mm^2 ハニカムの製造技術確立の取り組みが行われ、1979-1980 年に掛けて、ボイラーメーカー経由で中国電力・下松発電所向け 380m^3 を納入した。その後、1981 年に高硫黄油焚きボイラー排ガス向けの低 SO_2 酸化能型脱硝触媒を、1984 年に LNG ガス焚き（コンバインドサイクル発電）用高セルハニカム触媒（35x35 セル/ 150mm^2 ）を実機納入した。

同時期、欧州においても酸性雨の問題が顕在化しており、日本のボイラーメーカーから SCR 触媒を用いた脱硝システムが技術導入されることが決定した。これに伴い、ハニカム状脱硝触媒製造技術についても日本より導入することになり、日揮触媒化成は、三菱油化（現三菱化学エンジニアリング）を窓口として、1985 年にオーストリアに 1 社、1987 年にドイツ（当時、西ドイツ）3 社に触媒の製造技術輸出を行った。本脱硝触媒製造技術は改良を施されながら、さらに 1989 年に米国へ、2003 年には韓国へ、そして 2008 年および 2009 年に中国 2 社に輸出された。

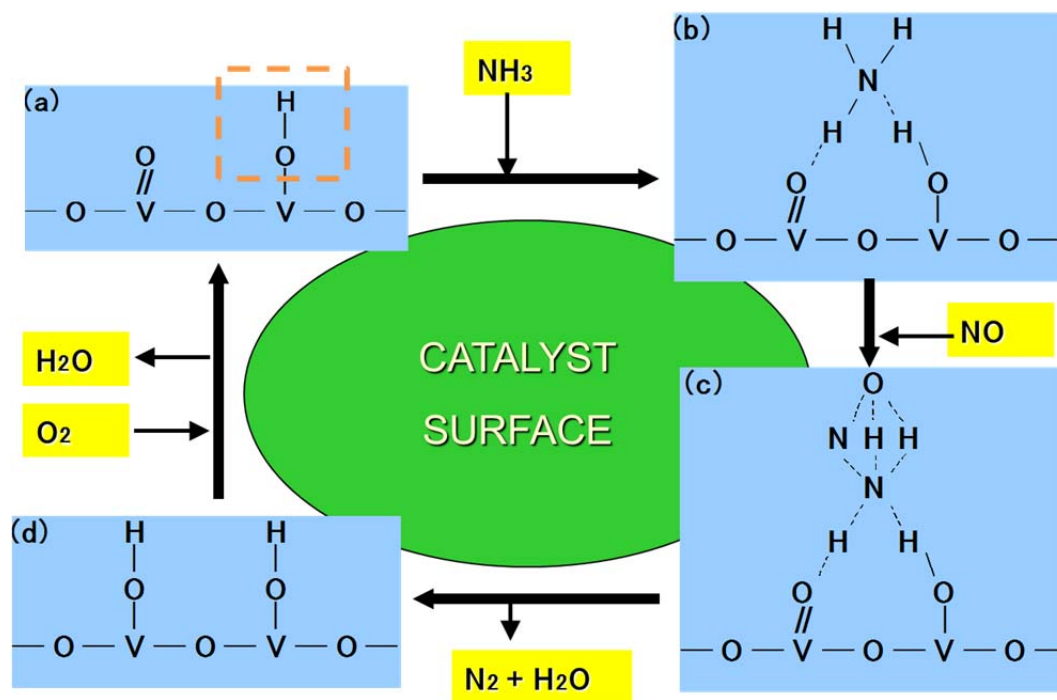
国内においては、それまでの脱硝システムへの貢献で、1989 年度の触媒学会技術賞「アンモニア乾式排煙脱硝用触媒の開発」を、触媒化成工業、堺化学、武田薬品工業、日本ガイシ、日本触媒化学工業、バブcock 日立、日立造船、三菱油化が受賞した。

ハニカム状脱硝触媒はその後も研究開発され続けており、LNG ガス焚用には、より薄壁高セル触媒（45x45 セル/ 150mm^2 ）が、シンプルサイクルガスタービン排ガス用には、高温脱硝触媒を、高い残存硫黄を含有する残油焚き発電用排ガスには、 SO_2/SO_3 酸化反応を抑制する触媒を提供している。更に現在では、石炭火力発電での将来的な Hg 排出規制に適応した、Hg 酸化(除去)触媒も上市され始めている。

1. 6 SCR 反応、SO₂ 酸化反応および触媒形状¹¹⁾

NH₃ を還元剤とする SCR 法による NO の還元反応は、NH₃ が、触媒表面の活性点に吸着し、その NH₃ が気相中の NO と反応して、N₂ と H₂O とに分解して起こる。NO は触媒上にはほとんど吸着せず、吸着した NH₃ と気相中の NO との反応が起こることから反応は Eley-Rideal 機構と考えられる。次いで気相中の O₂ により触媒の活性点が還元する。この詳しい TiO₂-V₂O₅ 系触媒の反応機構を図 1-4 に示す¹⁴⁾¹⁵⁾。

まず還元剤である NH₃ が活性点（ブレンステッド酸点、V-OH）に吸着し、酸化還元サイト（V⁵⁺=O）との活性化過程（(a) → (b)）が起こる。次に気相中の NO が吸着 NH₃ と相互作用（(b) → (c)）を持ち還元され、N₂ と H₂O を生成（(c) → (d), V⁴⁺-OH）する。さらに O₂ によって触媒上の V⁴⁺-OH が V⁵⁺=O に酸化され活性点が再生（(d) → (a)）し、次の NO の還元反応が繰り返される。反応機構の特徴は吸着した NH₃ により NO を還元すること、V⁵⁺=O が触媒の活性点で V⁴⁺-OH との間で酸化還元のサイクルを行っている事である。また NO₂ も NO と同様の反応機構で、触媒上の吸着 NH₃ に還元されて N₂ になる。



M.Inomata, A.Miyamoto & Y.Murakami
J.Catalysis, 62, 140 (1980)

図1-4 TiO₂-V₂O₅ 系触媒の SCR 脱硝反応機構¹¹⁾¹⁴⁾

出展: 足立ら, アロマティックス, 66(4), 98-108 (2014), 転載許諾済

脱硝反応機構は諸説報告されているが、花田らは触媒径 5mm のベレットを用いて触媒有効係数 $Ef \approx 0.05$ (at 370°C) である事を確かめた¹⁶⁾。一般にみかけの反応速度定数 Kap は、式 (1-1) によって表されている。脱硝率 η は SV が一定の場合、 Ap が大きくなると高くなることがわかる。

$$Kap = -F / (V \times Ap) \times \ln (1 - \eta / 100) \\ = -SV / Ap \times \ln (1 - \eta / 100) \dots \dots \dots \text{式 (1-1)}$$

ただし

Kap : みかけの速度定数 [$\text{m}^3\text{N}/\text{m}^2\cdot\text{h}$]
 η : 脱硝率 [-]
 Ap : 触媒単位容積当たりの触媒表面積 [m^2/m^3]
 F : 処理ガス流量 [$\text{m}^3\text{N}/\text{h}$]
 V : 触媒床容積 [m^3]
 SV : F/V

ハニカム状触媒の Ap は式 (1-2) で示される。これによればセル数が多いほど、又、同一ハニカム外径、同一セル数においては隔壁厚の厚さが薄いほど、 Ap が大きくなる。

ここで、

$$Ap = n \times 4a / D^2 \dots \dots \dots \text{式 (1-2)}$$

ただし

D : ハニカム外径 [m]
 a : ハニカム貫通孔の目開き [m]
 n : ハニカムのセル数 [-]

また、脱硝触媒の活性成分である V_2O_5 は同時に酸化触媒として排ガス中の SO_2 を SO_3 に酸化促進する働きがある石炭、重油を燃焼して発生した SO_x (主として SO_2) ガス含有排ガスを処理するプラントにおいては、この副反応も起こり、 SO_3 が脱硝装置の

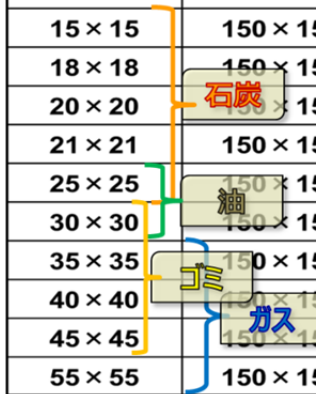
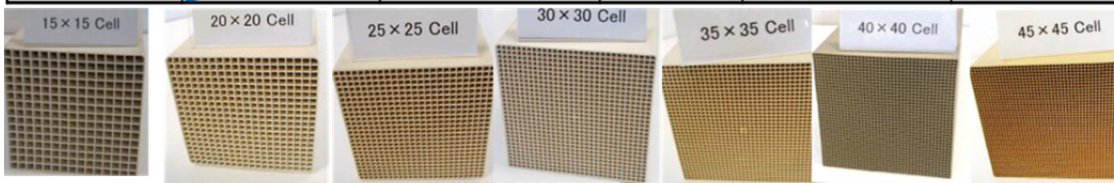
後流の空気余熱機（AH）や、電気集塵機（EP）を腐食させたり、未反応の NH_3 と反応し、生じた酸性硫酸により熱交換率が低下する等の問題が起こる。従って、前段の脱硝触媒機能としては、脱硝性能を維持したまま SO_2 から SO_3 への酸化を抑制する機能も同時に要求されている。

この SO_2 の酸化反応は、脱硝反応速度と比較して非常に遅く、触媒有効係数が大きい $Ef=0.8$ （at 400°C ）ことが長野らにより確かめられている¹⁷⁾。つまり、脱硝反応が触媒表面のごくわずかに（ $\sim 200\mu\text{m}$ ）の反応であるのに対し、 SO_2 の酸化反応は、触媒内部まで使用されるため、ハニカム触媒の場合には、隔壁厚を薄くすれば、脱硝活性を下げることなく、 SO_2 酸化率を低下させることができる。

ここで 150mm □ハニカム触媒の代表的なセル数と隔壁厚の関係を表 1－1 に示す。隔壁厚は使用目的により調整可能である。

表 1－1 ハニカム状脱硝触媒の代表形状¹¹⁾

No. of Cells	Cross Section (mm)	Wall Thickness (mm)	Opening (mm)	Void Fraction (%)	Contact Area (AP Value) (m^2/m^3)
15×15	150×150	1.35	8.45	71.4	338
18×18	150×150	1.15	7.07	72.0	407
20×20	150×150	1.05	6.35	71.7	452
21×21	150×150	1.00	6.05	71.7	474
25×25	150×150	0.85	5.07	71.4	563
30×30	150×150	0.70	4.23	71.6	677
35×35	150×150	0.60	3.63	71.7	791
40×40	150×150	0.55	3.15	70.6	896
45×45	150×150	0.50	2.79	70.1	1004
55×55	150×150	0.40	2.29	70.5	1232

出展：足立ら、アロマティックス、66(4)、98-108（2014）、引用許諾済

日本国内で適用実績の多いハニカム触媒形状は 20×20 セルであり、油焚き及び石炭焚き触媒として使用される。 45×45 セル触媒は LNG ガス焚き触媒として主流になっている。図 1—5 に 45 セル LNG ガス焚き触媒および 20 セル石炭焚き触媒の外観を示す。

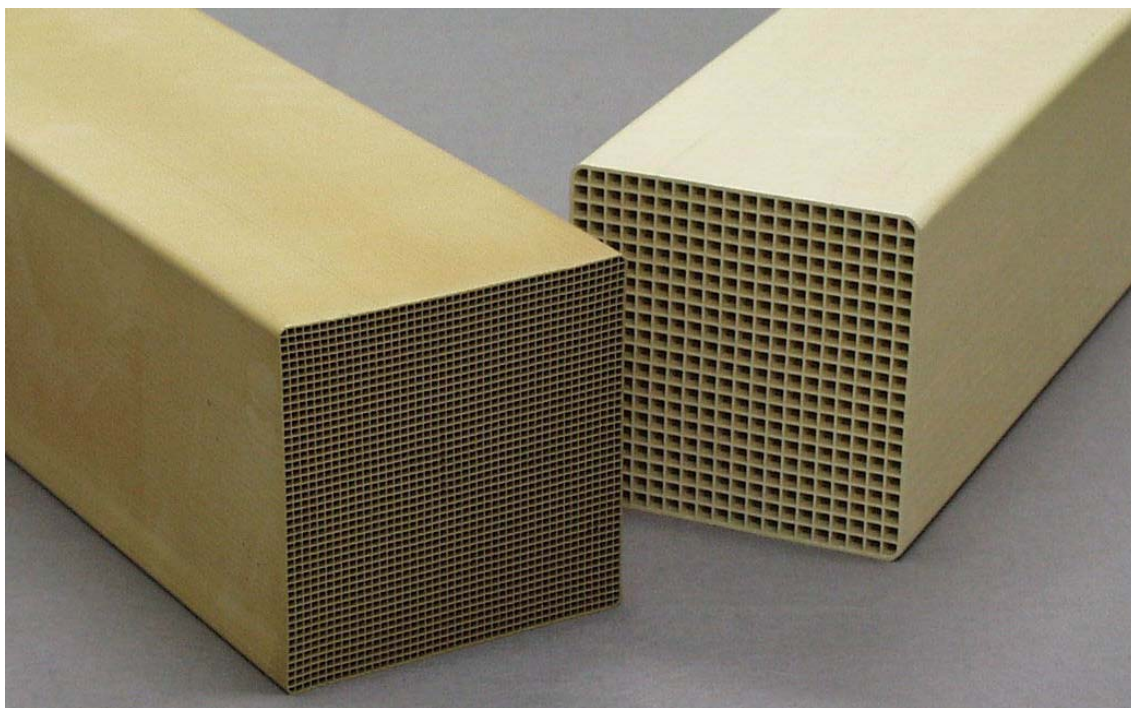


図1—5 ハニカム状脱硝触媒外観写真¹¹⁾

左:45 セル, 右:20 セル

出展: 足立ら, アロマティックス, 66(4), 98-108 (2014), 転載許諾済

前述した様に、脱硝性能を向上させるには、触媒の外部表面積をさらに大きくすることが有効であり、LNG ガス焚きの場合は 45×45 セルから 55×55 セル以上へと進みつつある。しかし、ハニカムの高セル化は触媒層の圧力損失を向上させ、排ガスの排出 Fan の能力を上げる必要が出てくる。これは表 1－3 のコンバインドサイクル発電のような高効率発電を目指す発電システムとしては、総合発電効率を下げる方向にある。従って、これを低減するためには隔壁厚を薄くする手段を取る。SO₂ 酸化の面から、油焚き触媒に関しても薄壁化が好ましいといえる。しかしながら脱硝触媒として必要な外部表面積を維持させながら、同時に製造収率をも満足させるには限界があり、ここにハニカム形状触媒製造の難しさがある。石炭焚き触媒に関しても、圧力損失低減の点では薄壁化が好ましいが、石炭灰による触媒摩耗損失があるため、薄肉化には限度がある。製造可能なハニカム脱硝触媒長さは、ハニカム貫通孔の目開きの大きな物は $150\text{mm} \square \times 1\text{m}$ 前後、目開きの小さなものは $150\text{mm} \square \times 0.35\text{m}$ 前後が一般的である。この様な長尺成形触媒は脱硝触媒以外ではほとんど例がなく、外径が大きくなると押出成形技術は非常に難しくなる。また製品化されるまでに、乾燥工程、焼成工程などの工程があり、それら各工程でも高度な技術が要求される。

1. 7 燃料種とハニカム状触媒の特徴¹¹⁾

前項では、脱硝反応および SO₂ 酸化反応の視点から、触媒種（組成、物性）およびハニカム形状について言及したが、燃料種により排ガス特性（温度、排ガス組成、ダスト濃度、ダスト成分など）が異なるため、この場合でも、触媒種およびハニカム形状の最適化が行われる。

表 1－2 にガス発生源と排ガス組成を示す。排ガスは燃料種によって、そのガス質が大別されることが分かる。

表 1－2 ガス発生源に対する排ガス組成¹¹⁾

ガス質	燃料	排出源	排ガス中成分			
			NO _x (ppm)	SO _x (ppm)	O ₂ (vol%)	ばいじん (mg/m ³)
きれい	LNG、LPG 灯油	ボイラー 製油所	40～130	0～10	2～15	なし
汚い	重油	ボイラー	100～200	80～500 (SO ₃ :3～15)	1～4	20～100
とても汚 い	C 重油	船舶	200～400	300～3,000	2～7	100～200
	石炭	ボイラー	≥1,000	(SO ₃ :20～40)		2,000～3,000
特殊	重油 石炭	コークス炉	50～370	70～160	2.5～9	わずか
		製鉄		200～400		50～100

出展：足立ら，アロマトックス、66(4)，98-108 (2014)，転載許諾済

ここで、燃料種に対する、触媒種およびハニカム形状の設計基準を記す¹⁸⁾¹⁹⁾。

1) LNG、LPG、灯油¹¹⁾

ガス、灯油燃焼排ガス中のダストは非常に少なく、ダストでハニカム貫通孔（ガス流通孔）を閉塞することがないため、目開きが小さくできる。一般的には目開き 3.5mm 以下のハニカムが使用され、ガスとの接触面積をできるだけ大きく取ることによって高脱硝率化をはかっている。又、排ガス中には、SO_x がほとんど含まれないため SO₂ の酸化を考えると触媒成分の V₂O₅ が増加できるので活性の高い触媒が得られる。図 1－6 に V₂O₅ 含有量と脱硝率の関係を示す。

2) 重油¹¹⁾

重油燃焼排ガス中に含まれるダストは 20～200mg/m³N であり、ハニカムコア部の閉塞に注意する必要がある。一般的には目開き 6～5mm のハニカムが使用される。又、排ガス中には 80～3,000ppm の SO_x (SO₂ が大部分を占める) が存在するため、特に SO₂ 酸化能の低い触媒が必要とされる。これは SO₂ が酸化され、還元剤として添加された NH₃ と SO₃ が反応し、酸性硫酸を生成し、反応器の下流に設置された熱交換器の閉塞及び関連装置の腐食をもたらすからである。同じく図 1－6 に V₂O₅ 量と SO₂ 酸化率の関係を示す。

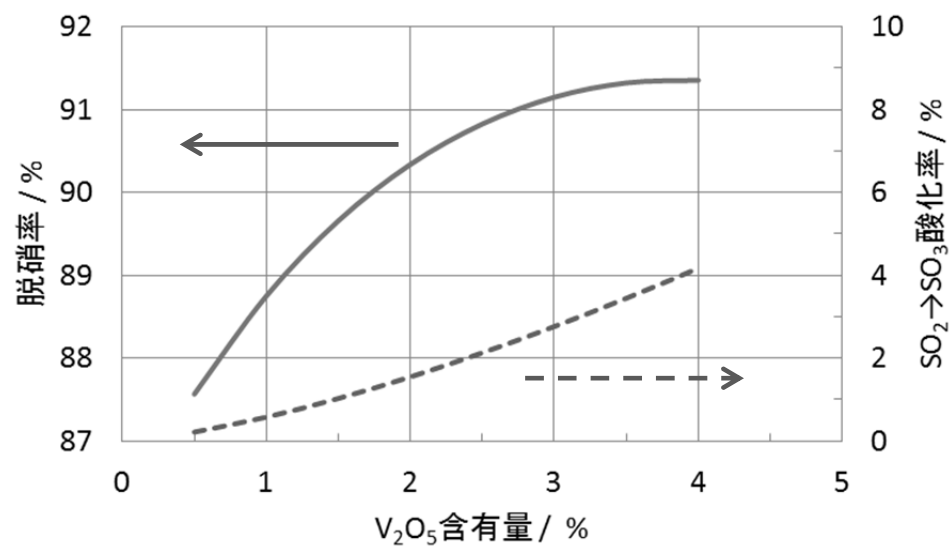


図1-6 触媒中の V₂O₅ 含有量に対する脱硝率および SO₂ 酸化率の関係¹⁰⁾

出展: 足立ら, アロマトックス, 66(4), 98-108 (2014), 転載許諾済

2) 石炭

石炭燃焼排ガス中には、2,000~3,000ppm の SO_x が含有されるため、低酸化能型触媒が要求される。ダストは 2,000~50,000 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$ 存在する。このダストは重油ダストに比べ、ガラス質で硬い物質であるため目開きの大きな耐摩耗性の強い触媒が必要とされる。

ここで、図 1－7 に各種脱硝触媒性能の温度依存性の 1 例を示す。

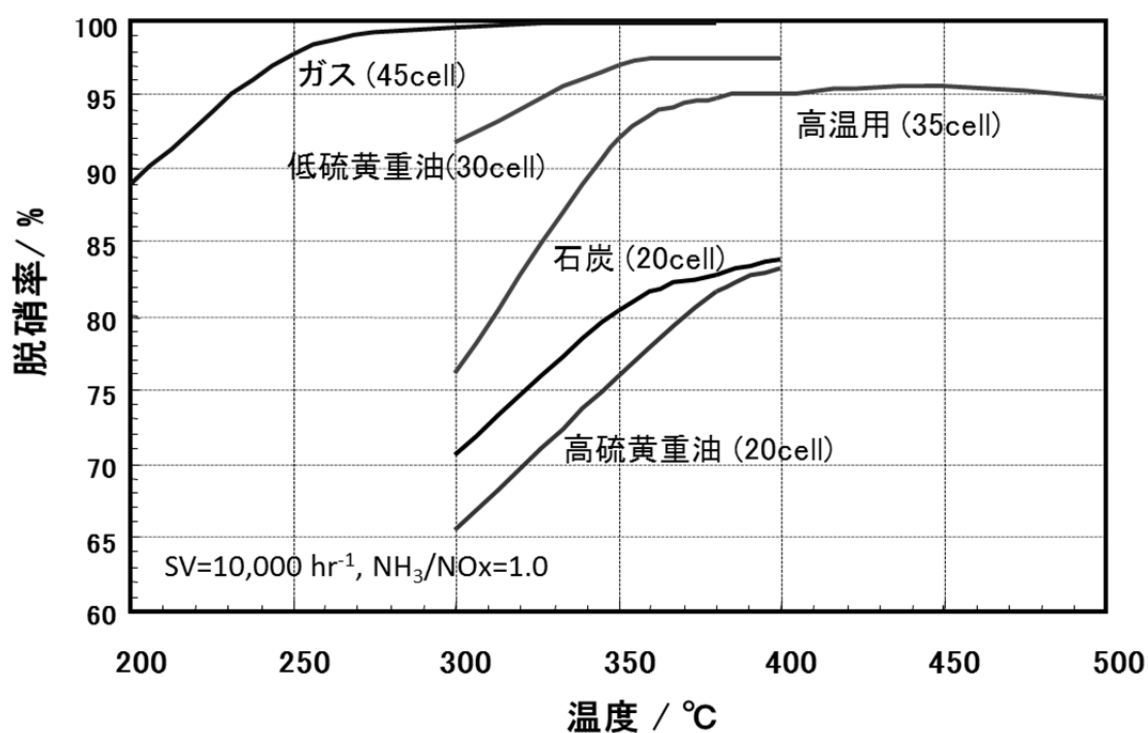


図1－7 各種脱硝触媒性能の温度依存性 ¹¹⁾

出展：足立ら，アロマティックス、66(4)，98-108 (2014)，転載許諾済

図中の触媒は主として、燃料種で大別しているが、多様化する顧客要求に応えるため、同系の触媒でも、プラント毎に触媒仕様・組成を調整している。

1. 8 排ガスの性状と触媒の劣化要因¹¹⁾²⁰⁾

表 1—2 の通り、排ガスの組成は燃料種により大きく異なり、NO_x 濃度では数十 ppm から数千 ppm の範囲で存在する。これは排ガスに含まれるダスト成分も同様で有り、燃料種や品位、さらには産地によっても大きく異なる。

これらの燃料種の違いにより、触媒の劣化は、図 1—8 のように分類することができる。

① 熱によるチタニアのシンタリング

400℃以下で使用されているコンバインドサイクル（ガスタービンと蒸気タービンの複合発電）のガス焼き発電や重油焼き、石炭焼き発電などでは、実用上、性能劣化に影響を及ぼすことはほとんどないが、シンプルサイクル（ガスタービンのみ）発電では、触媒層上流の排ガス温度が 500℃を超えるため、通常 of ガス焼き用脱硝触媒では、担体であるチタニアの熱シンタリングが起こり、結果として触媒の反応場を減少させ性能劣化が生じる。現在はこれに対応するための高温用の触媒も開発されている。

② アルカリ金属等の活性点の被毒

重油や石炭燃料由来のものであり、SCR 触媒の劣化機構に関して多くの解析が行われている。Na, K などのアルカリ金属は、SCR 触媒の活性点被毒を行い、還元剤である NH₃ の吸着点である Brønsted 酸点を減少させ、結果として脱硝性能を低下させる^{20)・22)}。

③ ダストによるハニカム貫通孔閉塞

ポップコーンアッシュと呼ばれる数 mm～数十 mm 程度の灰（ダスト）がハニカム触媒の貫通孔を閉塞したり、脱硝ユニット内の偏流が著しい場合に、微細なダストが触媒に付着しやすくなり、長期間の運転で、貫通孔を閉塞したりする。その結果機械的な性能劣化を引き起こす。

④ ダストによる触媒の摩耗損失

通常の石炭燃焼ダストはガラス質の硬いダストであり、焼結灰として、ハニカム貫通孔を流通する際に触媒を摩耗損失させる。触媒設計の際にはダストによる触媒の貫通孔閉塞と摩耗損失の両者を考慮する必要がある。

⑤ Ca、As、Si 化合物等による細孔閉塞

石炭燃焼ダストには Ca、As、Si 等の成分が含まれるため、付着したダストを介して触媒にこれらの成分が移動し、排ガス中の SO_x 等と結合し析出することがある。これにより触媒の細孔が閉塞されたり、触媒表面がコーティングされ、触媒劣化を引き起こす。一度析出した化合物は容易に消失することは無く、化合物の析出は経時的に促進する²⁰⁾²³⁾²³⁾。

⑥ 酸性硫安による細孔閉塞

ゴミ焼却炉などから排出される、高 SO_x ガスを含有し、かつ 250℃以下の排ガスでは、酸性硫安の析出による細孔閉塞が支配的な劣化要因となる。

さらに特殊なケースとしては、汚泥処理時に発生するメタンを主成分とするガスを燃料とした場合や産業廃棄物処理時に発生する排ガス中には、シャンプーなどに含まれる有機ケイ素化合物（シロキサン類）が含まれ、これが触媒表面にケイ素化合物の被膜を形成することで、著しく性能を劣化させることがある。

性能劣化した触媒の再生法としては、②の劣化要因については、水洗や薬洗が有効とされ、酸性硫安析出による劣化については、水洗に加え、加熱除去で再生できることが判っている。

以上を鑑みて、燃料種由来の排ガ斯特性、要求される性能（脱硝性能および SO₂ 酸化率、圧力損失、耐摩耗強度）および劣化寿命から、最適なハニカム形状、触媒組成、触媒物性、触媒量および触媒配列が決定されることになる。

設計フローを図 1－9 に纏めた。

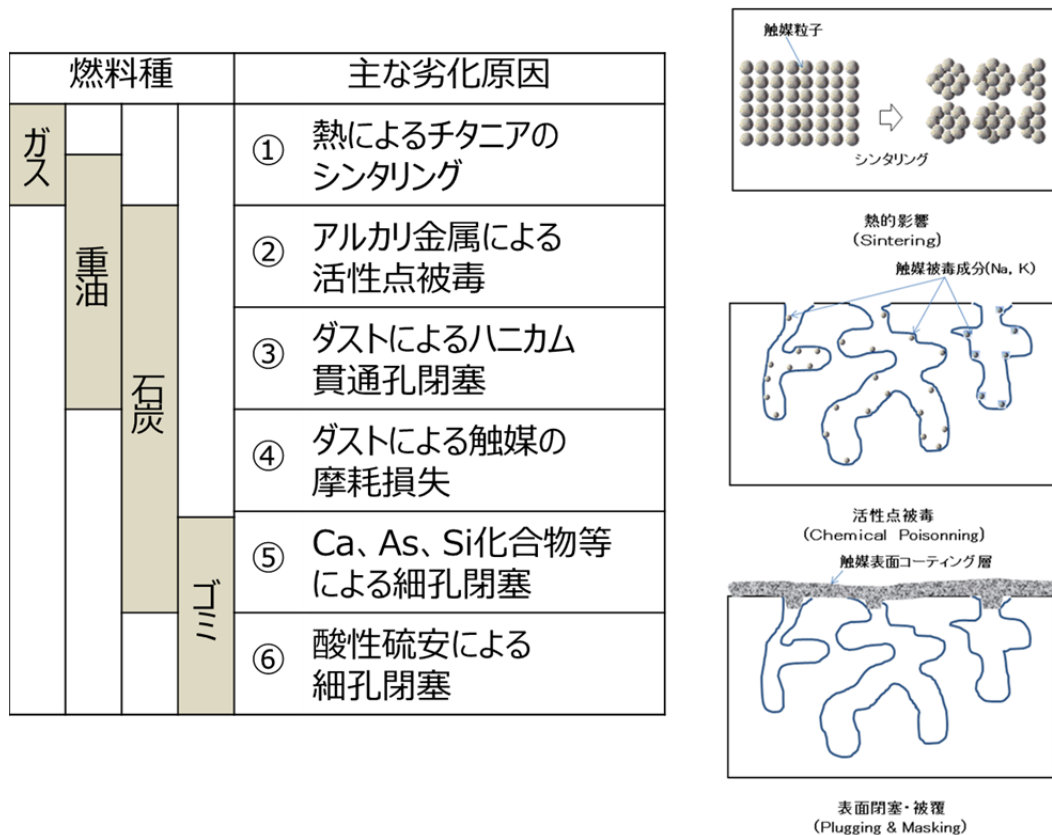


図1-8 燃料種の違いと劣化原因¹¹⁾

出展：足立ら，アロマトックス、66(4)，98-108（2014），転載許諾済

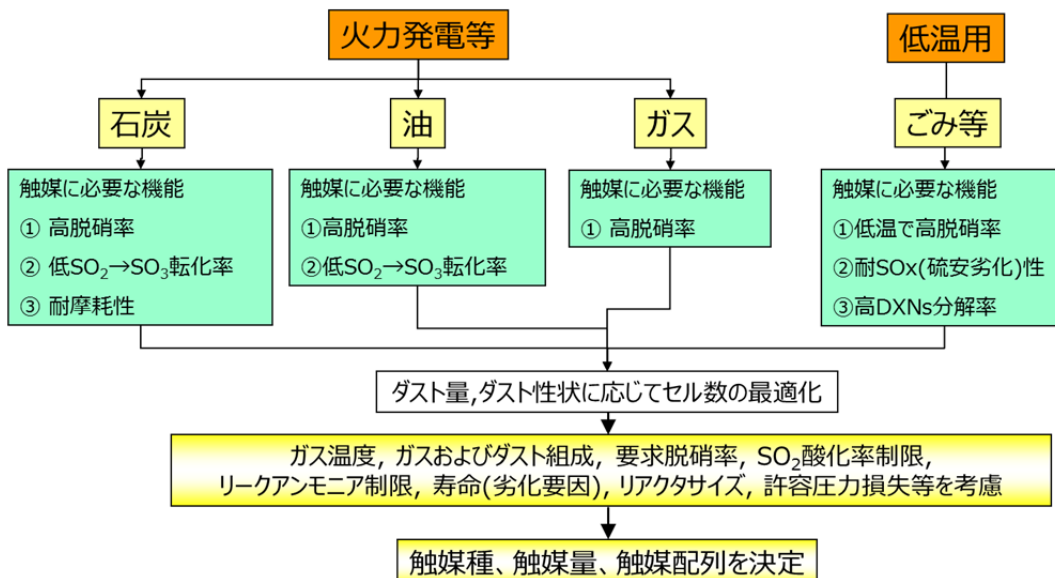


図1-9 燃料種に対する触媒設計フロー

1. 9 本研究の目的と意義

石炭専焼の場合、従来の研究により、石炭燃料由来の Na, K, Ca および As のような劣化成分による $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 系脱硝触媒の劣化機構に関して解析が行われている。Na, K などのアルカリ金属は、脱硝触媒の活性点である V_2O_5 の Brønsted 酸点(V-OH)の被毒と減少を行い、還元剤である NH_3 の吸着量を減少させる^{20)・22)}。また Ca や As 化合物は脱硝触媒の細孔を閉塞することにより、脱硝性能を低下させると報告されている^{23)・24)}。

一方、バイオマス燃料には、石炭燃料よりも、アルカリ金属、アルカリ土類金属が高濃度で含まれる上、さらにリンなどの成分も含まれるため、活性点被毒や触媒の細孔閉塞による脱硝性能低下が、石炭専焼の場合よりも大きいことが予想される(表 1-3)。

デンマークなど北欧では、既設石炭火力においてバイオマス燃料を高濃度で混焼運用している事例も多く、脱硝触媒への影響に関して各種研究も行われている。これらの研究では、実際のバイオマス混焼排ガスを用いて、その排ガス中に含まれる劣化成分の粒径等による触媒性能への影響を確認している研究事例もある^{25)・26)}。また実験室にて劣化成分の模擬物質を脱硝触媒に曝露させ、劣化状態を実プラントと比較し、脱硝触媒の劣化状態を解析することが試みられているが、実プラントでは、バイオマス燃料混焼状態等により触媒の劣化速度が変わることも予想されている^{27)・29)}。しかしながら、バイオマス燃料混焼状態の変化に加え、プラント運用初期や長期使用時あるいは定期点検での運転停止と再起動の繰り返しなど、実際のプラント運用時に起こる種々の触媒の劣化機構は明らかにされていない。

さらに、日本における石炭火力においては、現状では北欧などに比べて、バイオマス燃料の混焼比率も低めであるが、将来に向けてバイオマス混焼比率増大に関する各種検討も進められている^{7)・9)}。従って、バイオマス燃料の混焼時の脱硝触媒への影響に関する調査が必要である。

本研究では、石炭火力発電のバイオマス混焼時における、高濃度 SO_x ガスおよびアルカリ金属とアルカリ土類金属の高含有ダストを含む、特有の排ガスに対して耐性のある、脱硝触媒を開発することを目的とする。その手段として、(STEP-1)劣化物質に対する $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 系脱硝触媒の劣化機構解明を行う。次に(STEP-2)として、バイオマス混焼比率の向上に対応した触媒設計を行う。(STEP-3)として、脱硝触媒製造プロセス調整による劣化抑制手段の重要性を示す。

参考文献： References

- 1) エネルギー白書, 経済産業省資源エネルギー庁, <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2015html/2-1-1.html> (Last access: 2015.10.30)
- 2) 石油便覧, JX 日鉱日石エネルギー, <http://www.noj.jx-group.co.jp/binran/part02/chapter04/section01.html#anc01> (Last access: 2015.10.30)
- 3) 平成 25 年度エネルギー白書概要, 経済産業省資源エネルギー庁, <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/> (Last access: 2015.10.30)
- 4) エネルギー政策(全般), 経済産業省資源エネルギー庁, http://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/ (Last access: 2015.10.30)
- 5) 地球環境部会(第 127 回)・産業構造審議会環境部会地球環境小委員会合同会合(第 43 回)議事次第・資料, 環境省, http://www.env.go.jp/council/06earth/y060-127/mat06_1.pdf (Last access: 2015.11.30)
- 6) 電気事業連合会, http://www.fepc.or.jp/library/data/hatsujuden/_icsFiles/afieldfile/2014/11/26/hatsuju_k_20141118.pdf (Last access: 2014.12.25)
- 7) Watanabe, K.; Tamura, M.; Ono, E., *The thermal and nuclear power*, 65, 331-336, (2014)
- 8) Clean coal technology of Japan, pp. 73-74 (2006)
- 9) 一般財団法人新エネルギー財団, http://www.asiabiomass.jp/topics/1102_01.html
- 10) 触媒化成工業(株), 触媒化成三十年の歩み, 78, 79, 134-141(1985)
- 11) 足立健太郎, 内田浩司, 中島昭, 春山哲也, アロマティックス, 66(4), 98-108 (2014), 引用, 転載許諾済
- 12) 高橋克巳, 野島繁, 飯田耕三, 岩本正和監修, 環境触媒ハンドブック, NTS 出版, p.518-537, (2001)
- 13) 宮寺博ら, 技術革新「排煙脱硝用酸化チタン系触媒の開発」経緯と発展, 化学史研究 vol.34, No.2, 58, (2007)
- 14) M. Inomata et al, *J.Catal.*, 62, 140(1980)
- 15) N.-Y.Topsoe et al, *J.Catal.*, 151, 226(1995)
- 16) 花田正幸, 触媒化成技法, Vol.2, No.1, 24-47 (1984)
- 17) 長野清, 触媒化成技法, Vol.6, No.1, 18-26 (1989)
- 18) 福田盛男, 触媒化成技法, Vol.5, No.2, 46-47, (1987)
- 19) 西本ら;三菱重工技報, 19 No.5, 5(1982)
- 20) 村上雄一監修, 触媒劣化メカニズムと防止対策, 技術情報協会, 381-395(1995)
- 21) H.Kamata, *J.Mol.Cat.*, 139, 189-198(1999)
- 22) H.Kamata, *Catalysis Letter*, 53, 65-71(1998)
- 23) Stobert, T.; JianBo, W.; Wensell G., Chinese Environment Science Committee

De-NO_x conference - July 2006

- 24) E. Staudt J.; Engelmeyer, T.; Weston, W., Sigling R., ICAC Forum 2002, Houston, February 12-13, 2002
- 25) Chnstensen, K.; Liubjerg, H., *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 185-199 (1996)
- 26) Guo, X.; Bartholomew, C.; Hecker, W.; Baxter, L., *Appl. Catal.*, 92, 30-40 (2009)
- 27) Zheng Y.; Jensen, A.; Johnsson, J.; Thogersen, J., *Appl. Catal.*, B, 83, 186-194 (2008)
- 28) Larsson, A.; Einvall, J.; Andersson, A.; Sanati, M.; *Energy Fuels*, 20, 1398–1405 (2006)
- 29) Kling, Å.; Andersson, C.; Myringer, Å.; Eskilsson, D., Jaras, S., *Appl. Catal.*, B, 69 240-251 (2007)

第 2 章

バイオマス混焼排ガスによる脱硝触媒の劣化機構解析

概要

第2章では、バイオマス混焼排ガスによる、 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 系脱硝触媒の劣化機構を解明した。模擬劣化物質による脱硝触媒への強制劣化試験を行った結果、 SO_2 ガス共存下での KCl エアロゾル曝露の場合、 K 成分は触媒内部に浸透した。同条件下での $CaCl_2$ エアロゾル曝露の場合、触媒表面近傍に Ca 塩が析出した。これら強制劣化させた曝露触媒の NH_3 -昇温脱離試験を行った結果、 KCl 曝露触媒では、 NH_3 脱離ピークが著しく減少した。 $CaCl_2$ 曝露触媒は、 NH_3 脱離ピークの減少は小さいが、 SO_2 の脱離ピークが減少した。これは SO_2 が $CaSO_4$ として固定化されたためと考えられる。以上のことから、 K 成分は活性点(酸点)を被毒することで化学的劣化を促し、 Ca 成分は $CaSO_4$ が触媒の細孔を閉塞することで物理的劣化(反応ガスの拡散阻害)を促すことが推定された。

第3章

バイオマス混焼排ガス適用のための、ハニカム状脱硝触媒
の製造プロセスと性状に関して
(触媒調製への無機凝集粉末塊のレオロジカル特性の適用)

3. 1 緒言

3. 1. 1 本章の目的

石炭火力発電所などのダストを含む排ガスに対して適用される脱硝触媒は、ダストスルー型の形状としてハニカム（蜂の巣）状の構造体が一般的に用いられる。その形状は排ガス中のダスト濃度に対して、最適な貫通孔の大きさ（径）と穴（セル）数が表 1 から選択される。また、ガス流通時の圧力損失の低減のためには、ハニカムのガス流通断面の開口率が高い方が好ましく、そのためには、貫通孔隔壁の厚みが薄くすることが必要である。しかしながら、触媒成形体の原材料である無機粉末（触媒原体）に、水などの液体、そして有機成形助剤などを配合した捏和（ねっか）物は、非ニュートン流体であるため、所望の無機成形構造体に成形加工することは非常に難しい。欠陥および欠損のない無機成形構造体を得るためには、様々な無機成形体の加工技術の理解と把握が必要である。

また脱硝触媒だけでなく、触媒製品の多くが成形体であり、その形状は微球体から Pellet 状（小球状、円柱状）、円筒状やハニカム状などの複雑形状まで幅広く挙げられる。それら成形体の製造法は各種の製造法が採用されており一定ではない。たとえ同等形状であっても、成形前の無機粉末の性質により製造法が異なることがある。

さらに触媒はその目的の反応を促進させるために、触媒自体の組成や結晶形態から発現される、酸化還元能や酸塩基性質、分子吸着能および分子ふるい等の機能に加え、触媒粉末粒塊の粒間隙から生じる細孔構造の調整や、支持体としての成形構造体および反応場形成としてのマクロ成形体の幾何学的構造の調整が極めて重要である。

従って、序論で述べた石炭火力発電のバイオマス燃料混焼時における特有の排ガスに対して耐性のある脱硝触媒を開発するためには、成形体製造技術の理解と応用が極めて重要である。

本章では、無機凝集粉末塊のレオロジカル特性に基づく成形体製造法と、その製造法に適した前処理方法に関して考察を行い、ハニカム触媒の成形体製造法への適用に関して重要性を検証する。またこれら無機凝集粉末塊のレオロジカル特性の知見を用いた成形体製造法が、触媒成形体の物性を調整可能であるか検証を行うことを目的とする。






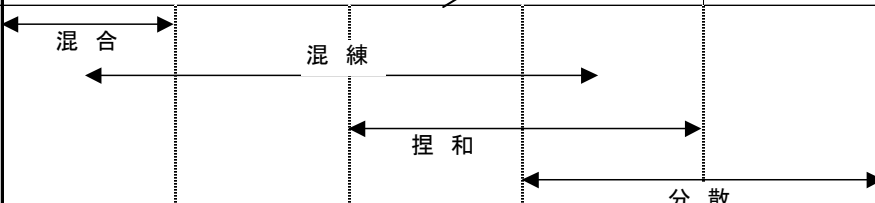
3. 2 粉末の充填構造上の区分 1) 引用, 転載許諾済

良質な無機成形体を得るためには凝集粉末塊のレオロジカルな特性の理解が必要であり、成形法に適した凝集粉末塊の状態がある。凝集粉末塊のレオロジカル特性は、固相、液相、気相の連続相と不連続相が複雑に絡んだ pendular、funicular、capillary、slurry と呼ばれる領域における充填形態の粘塑弾性体の性質に起因する。Pendular とは液体分が少なく、したがってそれが十分にコーティングされておらず、不連続の状態

をいう。Funicular は液体のコーティングが十分いきわたる量の配合がなされており、気体は連続しているか、独立しているかのどちらかの状態である。Capillary と Slurry は気体は介在することなく、粉体間の距離が異なっていて、後者はいわゆる“どろどろ”の状態にある。つまり、凝集粉末塊の間隙に対する液体の飽和度の違いとも言える。成形方法はこれらの状態によって使い分けられる。表 3-1 に粉体の充填特性とそれに適した成形方法の例を示す²⁾⁻⁶⁾。すなわち pendular 領域ではプレス成形などの乾式成形、funicular 領域ではプレス成形や振動充填成形などの半乾式成形、capillary 領域では押出成形やロール成形などの湿式成形、スラリー領域は泥漿鑄込成形やドクターブレード成形がそれぞれ適している。これは成形に必要な不可欠な条件である保形性、つまり降伏値を持った性質（塑性）によって決まり、重力とリフロー性を必要とするドクターブレード成形は粘性＋塑性が支配的となるため概して水分量が多く、打錠（プレス）成形では粘性より弾性が支配的な挙動となるため、より少ない水分量となる。押出成形は粘性・塑性・弾性のいずれも絡んだ複雑なレオロジカル特性を示す。これらの領域は学問的には未開の分野であり、経験則に依存している場合が多い。

表 3-1 は粉体の充填特性に対し最適な成形方法を示すことができるが、凝集粉末塊のレオロジカルな特性は、混合、混練、捏和（ねっか）、分散という、凝集粉末塊と液体とを均一かつ均質に混ぜ合わせる単一操作としても区分可能である。

表 3-1 固-液-気混合系の性状表（梅屋、橋本の表を編集）²⁾⁻⁶⁾

水分%	水分 %		→ 水分増加			水分 100%		
粒子・気・水・状態	状態図							
	固体	粒子	連続	連続	連続	不連続	不連続	
	液体	水	不連続	連続	連続	連続	連続	
	気体	空気	連続	連続	不連続	0	0	
充填様式	充填域		Pendular域	Funicular 域		Capillary域	Slurry域	
				F-1	F-2			
	各領域とその臨界点		(臨界点) C-5 (飽和点) (練土の臨界点) (塑性限界) (液化限界) 乾圧領域 半乾圧(半湿圧)領域 湿圧領域 流動領域					
充填様式に対応する現象・挙動・特性・操作	練土の呼称(粘土工業)		混 合 物			坏 土		泥漿
						硬泥 Pugg.R.	軟泥 Auger.R.	
	みた感じ		ばさばさ			ねばねば		どろどろ
	混練、捏和、分散の区別							
	成形法の区別		乾式成形			半乾式(半湿式)成形		湿式成形
						Pugg. 成形	Auger. 成形	固形鑄込 流動鑄込
	脱気操作					脱気圧縮範囲		真空土練範囲 泥漿脱気範囲
	造粒法との関連		圧縮成形造粒法(機械的方法)			押出造粒法 転動造粒法		噴射造粒法 噴霧造粒法
	流動学的挙動		弾性的 塑弾性的 粘弾性的 ——— 塑性 擬塑性 ニュートン液体					

3. 3 各種成形体製造法¹⁾

表3-1に示した各種成形方法に関し、無機粉末の充填様式によるレオロジカル特性をどのように活かしているかを主として、その特徴を説明する。

3. 3. 1 押出成形、造粒⁷⁾⁻¹⁰⁾

押出造粒法は、表3-1に示すように可塑性杯土（Slurry 域から capillary 域に水分を減少させ、見掛け粘度が増大し、可塑性を示す状態のもの）を、所望の形状を有する口金を通し、押出成形体を得る塑性成形法である。複雑形状の成形体を得る場合や、成形体の強度を向上させる場合は、杯土を圧密させるために、杯土を真空脱気しながら成形を行う。触媒粉体を用いる場合は、結合剤などの粉体に水（液）を加え混練し、スクリー、ローラーなどで圧力をかけスクリーンあるいはダイから押し出す。造粒の場合、押出時粒子上にカッティングすることで、粒径がmmオーダーの均一径粒子を得ることが出来る。

水分の比較的多い capillary 域の杯土では、円柱状の顆粒形状に押出造粒された後、球形機（マルメライザー）（図3-1）により球状の造粒物に成形することも可能である。

また、水分が前者より相対的に少ない capillary 域の可塑性の高い杯土は、管状や、ハニカム状の複雑形状および薄膜状に成形可能である。これらは通常、押出成形機の先端に所望の金型（ダイ）を設置することにより得られる。図3-2にハニカム用成形機とシート状成形の外観図を示す。

3. 3. 2 噴霧乾燥造粒（スプレードライ）¹¹⁾⁻¹³⁾

噴霧乾燥造粒法は、液体を微細な霧状にし、これを熱風中に噴出させ、瞬間的に粉状の乾燥物を得る slurry 域の成形方法で、液体の比表面積を著しく増加させることにより短時間で大量の粉体を得ることができる。熱風との接触時間が短いために比較的熱に弱い材料も処理可能であり、製品性状は、噴霧ノズルの仕様により粒径は数 μm ～数百 μm 球状の粒子であることが多い。触媒では重油（残油）を軽質化して付加価値の高い高オクタン価ガソリンやLPG留分を得るために使用されるFCC(流動接触分解)触媒が有名である。

3. 3. 3 転動造粒⁶⁾

転動造粒は、粒子成長法の一つであり、1次粒子の原料粉体をパン型、ドラム型、振動型などの容器内に原料粉体を投入し、容器を転動させながらバインダーをスプレーし、液体の界面エネルギーを利用して粒子を凝集、成長させ、造粒物を得る方法である。転

動造粒法により調製される粒子は、mm オーダーの顆粒（ペレット）であり、粒度分布は広い。転動造粒の機構は、核生成段階、成長段階、完成段階に分けられる。また造粒機の傾斜角度，回転速度に加え、粉体供給速度，パン内滞留時間，液体（バインダー）添加量とその添加速度など，造粒性能を支配する操作因子が多く操作は複雑である。

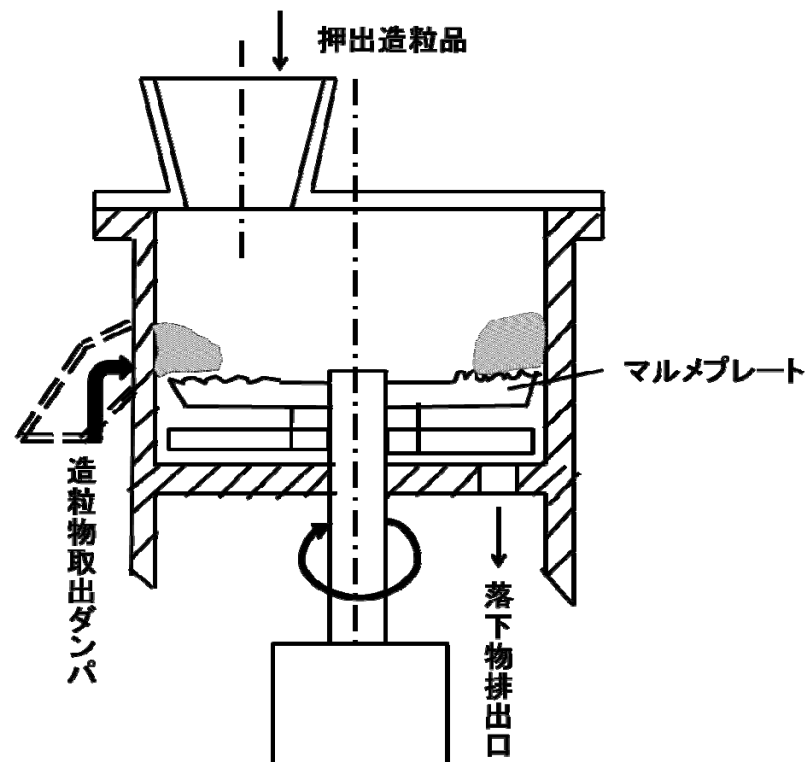


図 3 - 1 球形機(マルメライザ)の構造略図[橋本の資料から再作図]⁶⁾



図 3 - 2 押出成形機

上：2 段 1 軸式真空成形機本体、下：シート用金型

3. 3. 4 打錠成形、圧縮造粒（乾式プレス成形）¹⁴⁾⁻¹⁵⁾

打錠成形は、原料の供給装置、圧縮装置、杵、臼を構成単位とするタブレッティングマシン（打錠機）を用いた原料の pendular から funicular 領域の圧縮成形による造粒方法であり、タブレットマシンとしては、単発式の堅型成型機と連続式のロータリー式成型機があるが、大量生産、自動化などが容易であるロータリー式成型機が一般的に使用される。

図3-3にロータリー打錠機の原理を図示しているように、複数の金型（上杵・下杵・臼）をセットし、これが1回転する間に①粉末の臼への充填②圧縮成型③錠剤放出という一連の作業を連続的に行うものである。圧縮により、二次粒子が崩壊し微粒子により間隙が埋められ、粒子の可塑変形により強く密着するとともに、粒子の接点では粒子間の滑り摩擦に伴う発熱によって一部が熔融、溶解し、脱圧後固化し粒子間を結合させる。一般的には、可塑性があったり低融点の粉末では固い造粒物が得られることが多い。また成形体各部の圧力分布（圧力伝播）が均一になるようにすることが極めて重要で、いずれにしても、前処理での顆粒作製にポイントがある。

3. 3. 5 ドクターブレード¹⁷⁾¹⁸⁾

セラミックスをシート状に成形する方法の一つ。原料と有機溶剤を混ぜて泥漿（スリップ）をつくり、均質なスラリーをフィルム上に載せて移動するスリップの厚さをナイフエッジ（ドクターブレード）とキャリヤとの間隔を調節することによってキャストされ、うすい板状に成形する方法（図3-4）である。積層コンデンサー固体酸化物燃料電池の電解質薄膜成形など電子部品用いられる。従い、成形乾燥後の打ち抜き加工性などが求められ可塑性が重視される。またシート乾燥割れなど、均質性が極めて求められる。そのため、乾燥速度の向上およびバインダーや可塑剤の溶解性の高さから、スラリーの溶媒としては有機溶媒が多く使われているが、環境負荷低減の観点からは水系スラリーへの転換が望まれる。

3. 3. 6 カレンダーロール⁴⁾⁻⁶⁾

カレンダーロールは、2本以上のロールの間に材料を入れて回転させ、延ばしてシートを作るための機械である。製品の性状によってロールの組み合わせを変えるが、一般的には、4本のロールの組み合わせが多く、その配列の仕方に英文字の形をはめて、I型、S型、逆L型、Z型、斜Z型などがある。このロールの隙間に原材料を入れ、次々に圧延され薄くなるので、ロールの隙間を調整することによって製品の厚みを変える事ができる。つまり、最初のロールの隙間は大きめにして、段々と小さくし、最後のロールを出る時に目的の厚さになるように調整する。

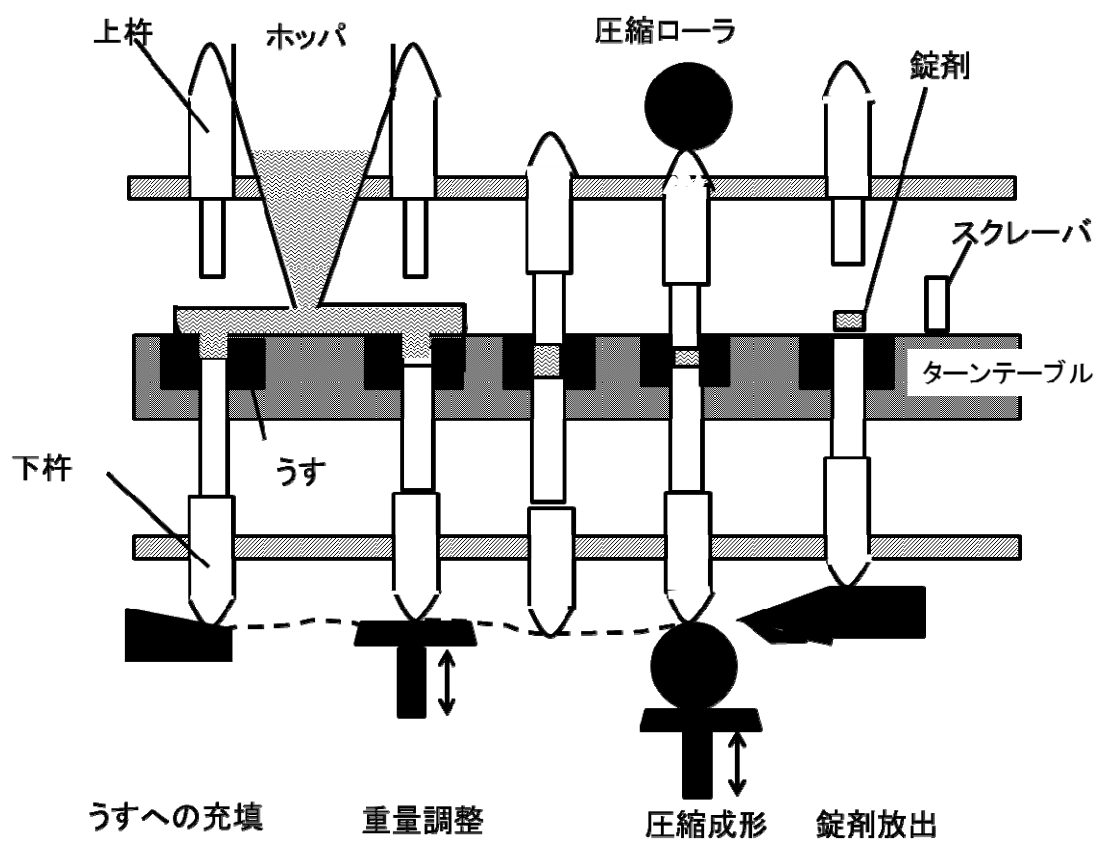


図 3 - 3 ロータリー打錠機の動作原理[橋本の資料から再作図]⁴⁻⁶⁾

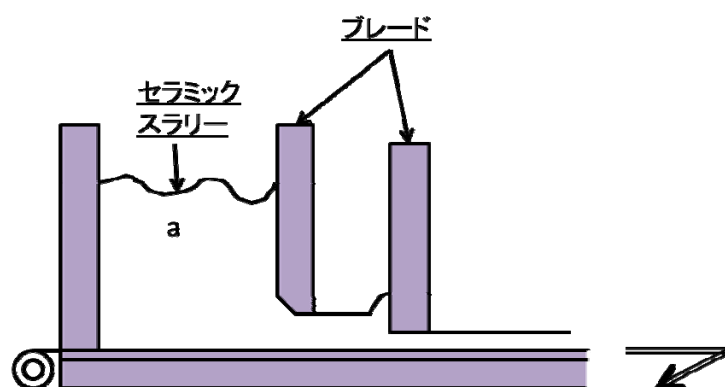


図 3 - 4 ドクターブレードの成形概要

3. 3. 7 その他

3. 3. 7. 1 圧縮造粒（ロールプレス法）^{19)~22)}

ロールプレス法は、反対方向に回転する 2 個のロール間で原料粉体を圧縮し成形する方法で、原料の粉体とロール面との摩擦力によりロール間に原料が引き込まれ、ロール間隙の縮小に伴い圧縮がはたらく圧縮造粒である。図 3－5 に圧縮機構を示す。圧縮作用の大きいくい込み点から下のロール間隙の減少割合で成形圧、成形物の密度、強度が決定される。方式としてはブリケッティングとコンパクティングがある。前者は、ロール表面に成形物の型が彫られ、ロールの回転にともない型により所望の成形体を得られる。後者のコンパクティングの一種として、ペレッタ式である Hutt 成形機、ベペックスと呼ばれる成形機があり、ロールに貫通孔を設けることで、圧縮により物がロール内に押し出され造粒される方法である。図 3－6 にペレッタ式ロールプレスの概念図を、図 3－7 にその外観写真を示す。

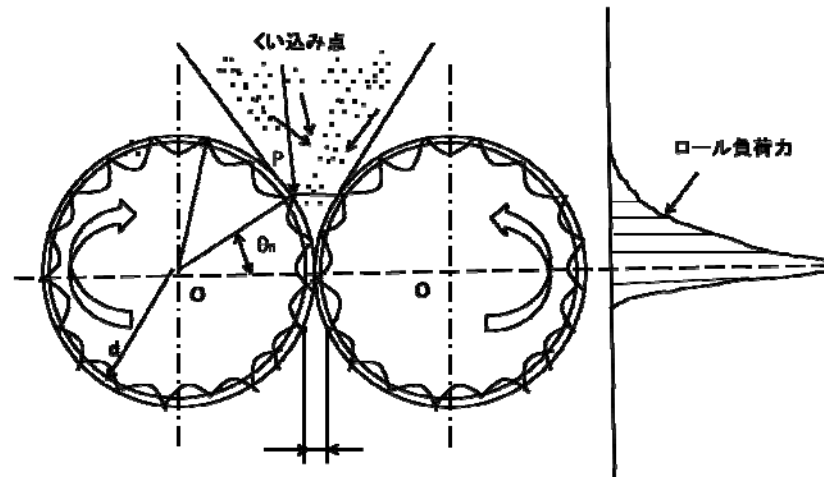


図 3－5 ロールプレスの圧縮機構[橋本の資料から再作図]⁴⁻⁶⁾

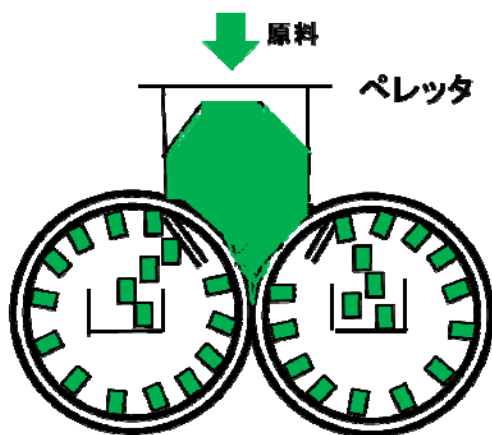


図 3－6 ペレッタ式ロールプレスの概念図[橋本の資料から再作図]⁴⁻⁶⁾



図 3－7 ペレッタ式ロールプレス（ベペックス）の外観写真

3. 3. 7. 2 CIP (Cold isostatic pressing; 冷間等方圧加圧法) ²³⁾

CIP(図3-8)は、静水圧プレスやラバープレスとも呼ばれ、顆粒状の粉体をゴム製の型に満たし、脱気して型内を真空に保ったまま、これを水などの液体を圧力媒体とし、通常 98MPa(1000kgf/cm²)以上の高い等方圧力を加え、様々な形状に成形する技術である。等方圧で成形品の全面を加圧するので、得られた成形体は、高密度で、均一性のある製品ができる。CIPはファインセラミックスや粉末冶金をはじめ様々な分野で有力な成形法として利用されている。

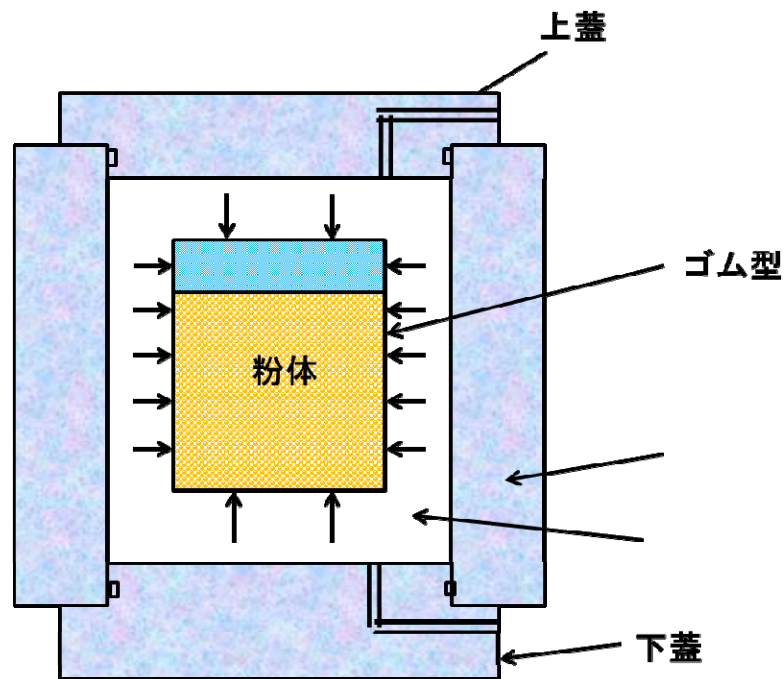


図3-8 Cold isostatic pressing の概念図

3. 3. 7. 3 スリップキャストリング (泥漿鑄込) ²⁴⁾²⁵⁾

最も歴史の古いセラミックスの成形法で、アルミナ、ジルコニア等のファインセラミックス製品の主要な成形法である。原料粉末と水またはその他の液体とから成る安定な懸濁体（泥漿）をつくり、石膏など多孔質体で作られた型の中に泥漿を流し込み、着肉後、排泥するか、そのまま固化して成形体を得る方法である(図3-9)。その原理は、多孔質の型は毛細管現象により型表面に接する懸濁体中の液体を吸収し、型表面に固体粒子の堆積を発生させ、この堆積が成形体となる。簡単な設備で複雑な形状の成形体を得られるが、生産性が悪く法精度が悪いという欠点がある。

3. 3. 7. 4 射出成形 ²⁶⁾²⁸⁾

無機粉体と熱可塑性樹脂を混ぜて、可塑性を持たせ、金型に射出充填し、圧縮、冷却

固化の過程を経て成形体を作製する方法である。複雑形状の成形体を作ることができ、密度は均一で、寸法精度も良い。一方、脱脂工程（加熱して樹脂を除く工程）で二酸化炭素が多量に排出され、また脱脂時間も長く、多くのエネルギーを要するため、環境負荷が大きいというデメリットがある。

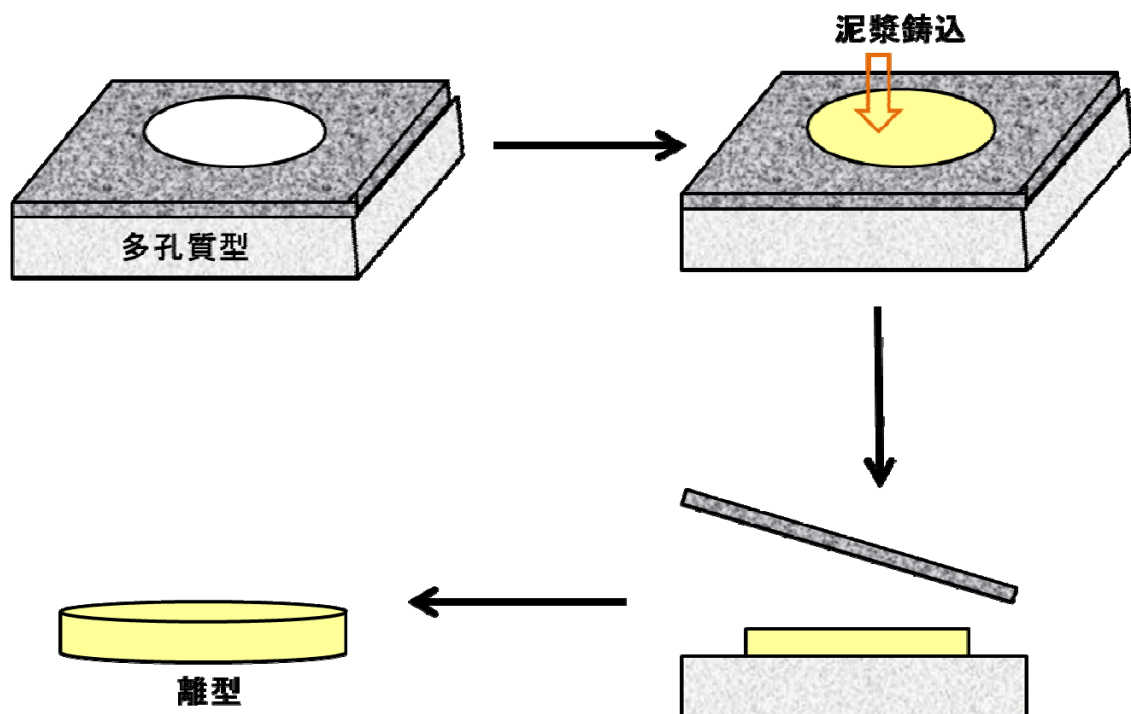


図 3-9 スリップキャストの概念図

3. 4 成形までに必要な処理¹⁾

成形加工において、レオロジカル特性が成形現象を理解するために重要であることは述べたが、粉が関わる流体が、擬塑性流体か、ビンガム塑性流体か、ダイラタント流体であるか、チキソトロピック流体であるかなどでも取り扱いが異なる。従って、所望の流体を得るには適切な加工が必要になる。一様にして、無機粉末の各種成形は、外力の圧力伝達による凝集粉末塊の変形と加工後の保型性が必要であり、粉末塊を構成する粒子間力や添加剤により決定される。従って、これら粉末の前処理は、成形加工法に適した圧力伝達特性凝集粉末塊を調製することにより、成形体を製造するための必須の工程である。したがって本項では成形前処理に必要な工程として以下に説明する。粉末を成形加工するルートは、金属酸化物のハイドロゲルを濃縮、捏和・混練後強製造粒(ex. 押出成形)する場合と、ハイドロゲルを熱利用造粒(ex. 噴霧乾燥)により一旦乾燥/焼成させて流動床に用いる MS(マイクロスフェア)成形、MS を再水分調製後成形加工されるルートがある。詳細を図 3-10 に示す。¹⁾

ここでは、ハイドロゲルを濃縮、捏和して得られる例について主に説明する。金属水酸化物の中和反応により得られるハイドロゲルは、触媒毒となる多量の塩類を網目状ゲル構造に包接する。ゲル網目状外のフリーの塩は多量の水により、容易に除去できるが、洗浄後期では、アルカリなどの残留塩をアンモニア水や希硫酸等のプロトンによるイオン交換で行う。ハイドロゲル中の不純分除去のための洗浄操作は、重要な単位操作の一つであり、1) 水の品質、温度、2) 洗浄 pH、3) 洗浄方法、4) 濾布の選定などが重要因子として挙げられる。これらの条件決定は予めラボスケールのリーフテストがゲル(濾滓)の濾過特性、濾滓中の残留不純物、濾布の選定等の目安になる。特に濾布の選定(濾布の織り方、材質、耐久性、スラリー中の電気特性等)は重要であり、歩留り、安定操業を左右する。洗浄中に外部からの圧力あるいは塩類が除去されることによりゲルが緻密化する圧縮性濾滓は、概して難洗浄性であるため、フィルタープレスや遠心分離機等が用いられる。

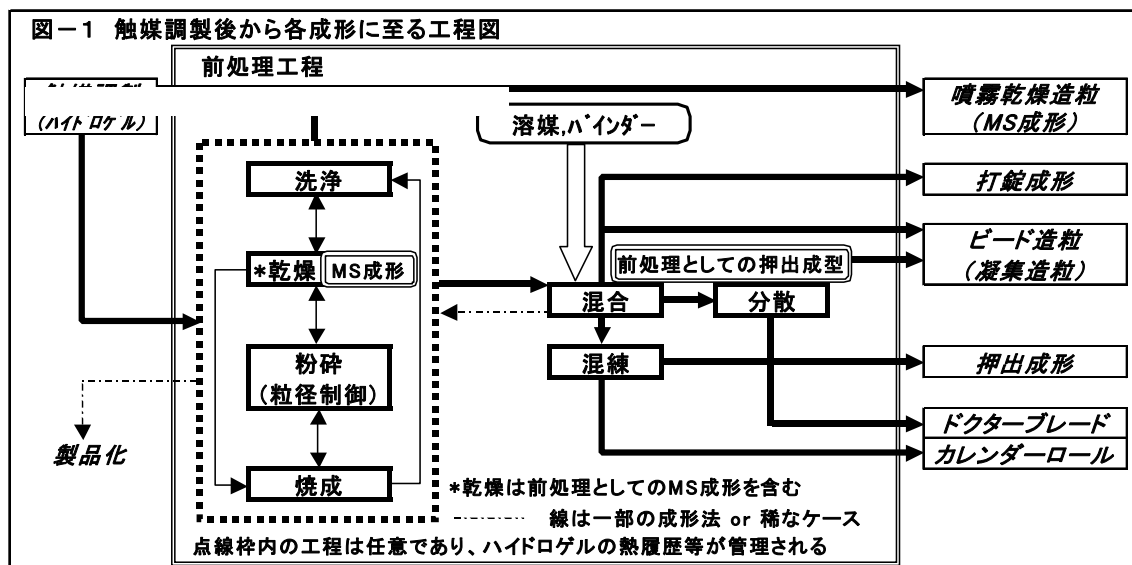


図 3-10 触媒調製後からの各成形に至る工程図¹⁾

出展：足立ら，触媒便覧，触媒学会編，290-293，299-301（2008），転載許諾済

3. 4. 1 押出成形(強制造粒)前処理¹⁾

ハイドロゲルから直接成形する場合、洗浄された濾滓は、遊離水酸基のカウンターイオンを持たないので、洗浄後の温度、放置時間、pH の影響を受けやすく、ハイドロゲル構造が変化する。つまり、洗浄後の濃縮、捏和工程（捏和、混練については 3.5. 項で説明する）のハイドロゲルの pH や捏和時間および剪断力の掛け方が、物性（細孔容積、比表面積、細孔径、成形物強度）に影響を及ぼす。

オーガ式押出成形の場合、成形体に回転履歴が残存応力として残る。これを用いた火力発電用排煙脱硝触媒のような、開口部が 150mm[□]で長さが 1m 以上もある大口径かつ複雑形状のハニカム成形体は、成形性の均質性だけでなく、グリーン(未乾燥)成形体の保形性や乾燥後の歪、曲がり、ねじれの原因となる残留応力低減のために、有機成形助剤の他、硝子繊維などの無機骨材など様々な添加物が用いられる。押出成形の加工性は経験的には、可塑性の良し悪しで判断される。筆者はフィンガーテストと呼ぶ定性的な試験にて、混練物/捏和物を指先で、圧縮(コンプレッシング)し、振り(スメアリング)そして剪断(シアリング)して、可塑性を判断する。混練物/捏和物が変形に際して大きな外力が必要とするときは「腰」が強いと表現し、混練物/捏和物が大きく変形するときには「のび」が良いと表現している。この結果は経験者・熟練者の五感の判断に依存する場合が多いが、成形加工性を判断する指標としては意外と迅速かつ的確である。

乾燥工程を経た粉体は組成、物性に制約があり可塑性と両立しない場合が多い。このため、様々な可塑性付与剤や添加物が用いられるので、後述する成形助剤の選定は重要である。成形物の機械的強度向上は、混練物/捏和物特性とも関連があり、強混練によ

り均質性を向上させ、粉体粒間隙を狭めながら、脱気あるいは水分量を少なくして細孔容積を下げることも行われる。長尺ものの成形体では、グリーン成形体はパルプ等の植物繊維が、乾燥・焼成品は硝子繊維等の補強材が用いられる。これらは、補強材としては効果的であるが、隔壁厚さの極めて薄い小ピッチハニカム成形においては、分散が悪いと金型に詰りが発生しやすく、成形体の品質を著しく損なうので、混練工程で十分に分散させる必要がある。

混練/捏和は発熱を伴う上、概して熱伝導性が悪いため、残留保有熱が材料内部にこもりやすく、成形体の水分ムラによりクラックが発生する事がある。このことを緩和するため、一定時間常温で養生（水分および温度の均一化）を行う事がある。また小ピッチハニカム成形においては、必要に応じてハニカム成形前に所定の金網に材料を透過させ、異物除去するストレーナも行われる。

3. 4. 2 噴霧乾燥(熱利用)造粒前処理¹⁾

噴霧乾燥造粒は石油精製用 FCC 触媒や石油化学用触媒等の流動床反応用に使用され、平均粒子径は 60~100 $\mu\text{m}\phi$ 程度である。これらは、多量の塩類をゲル構造に包接したまま噴霧乾燥されるが、その後工程の洗浄はその形状のため、掛け水透過性が良く、ハイドロゲルを直接洗浄するよりも、脱塩効率は高い。押出成形加工等の原料として用いる場合は、予め不純物を取り除き噴霧成形される。ハイドロゲルはホモジナイザーやコロイドミル等により均質微細化することで、噴霧造粒粒子の摩耗強度を向上させることができる。通常これらの処理により粘度が増加するが、粒子径、分布あるいは内部の細孔構造、摩耗強度との兼ね合いで、アトマイザー法かノズル法かを選択し噴霧造粒成形される。

3. 4. 3 ビード造粒(凝集造粒)前処理¹⁾

傾斜パン型転動造粒機や球形機（マルメライザー）により、2~10mm ϕ のビードに成形できる。本球形粒子は、固定床および移動床で使用される。これらの成形法は水の表面張力による粉体間の凝集(付着力)と凝集粉末塊の外力からの分離力のバランスで成形性が決まる。このため、ビード造粒に用いる前処理要件として、最重要項目は粉末の粒度分布である。数ミクロンの粉末は粒子間凝集力が強く、壁面との法線応力に勝るため、粒子成長速度が速く丸い成形体になり難い。また、細孔容積が大きい粉末は予め水分調整を行い、水分の均質化と事故発熱を抑制することが重要である。さらに、粒子間力が弱いゼオライト等の造粒においては、生強度保持のために、各種バインダーが水と併用される。また、粒子間の凝集力が弱く保型力が得られない場合は、一度円柱状に押出成形し適当な長さに切断した後、遠心力によって発生する壁面との法線応力を利用し

て圧密化と整粒を行う方法がある（マルメライザーが本造粒法に使用される事が多い）。本造粒法は押出成形物の保型力が適当に大きくないと球形が得がたい。一般に、硬ければ球状化する途中で成形体が壊れ、軟らかすぎると付着力のため押出成形物同士が合着し球状にならない。押出成形よりは、低水分領域に最適水分領域がある。

3. 4. 4 打錠成形(強製造粒)前処理¹⁾

打錠成形品は押出成形では成形が難しい、疎水性の無機材料などの成形に適しており、外観形状はタブレット状、円柱状、リング状、ホイール状等類似なものが得られる。本成形法は比較的low水分で加圧成形され、加圧中に粒子の再配列による緻密化が起こる。このため、粉末の流動性と圧力伝達特性が要求される。

加圧前品としての噴霧乾燥造粒品(図-1の点線枠内のMS造粒)は概して流動性が良いが、壁面との摩擦が成形性に大きく関与し臼からの打ち抜き時、一部が剥離することがあるため、一般的に離型剤である滑剤等の有機添加剤が使用される。打錠成形は十分な圧密化のため、low水分で圧力伝達特性を向上を目的とし、粉末管理は高密度、粒度分布、安息角、水分量および滑剤、細孔賦与剤、バインダー等の添加量と均一分散性向上が挙げられる。

3. 4. 5 ドクターブレード前処理¹⁾

本成形法は固体酸化物燃料電池(SOFC)などの電解質フィルムやシートの成形に用いられている。グリーンシートに求められる適度な柔軟性、引張り強度、寸法安定性、打ち抜き加工性のために、①触媒粉体の粉砕方法と粒径調整、有機添加剤の選定と添加量、②使用する溶媒の種類と添加量および有機添加剤と溶媒との分散方法、などが挙げられる。また成形しやすいスラリーにするためには、スラリーの濃度、粘度、pH、温度、分散均一性が管理される。例えば粘度が高い場合にはシートの膜厚が厚くなり易く、気泡の発生により欠損が生じやすくなる。逆に低すぎる場合には均一な塗布および厚みの制御が難しくなる。さらにフィルム成形では表面平滑性が求められるため、水系溶媒を使用した場合は消泡剤の選定も重要となる。

3. 4. 6 カレンダーロール前処理¹⁾

カレンダーロールは比較的厚いフィルムの成形に用いられる。本技術もドクターブレードと同様、有機添加剤の選択が重要であり、高い可塑性が求められる。成形前の工程としては触媒粉体とバインダー類、可塑剤、溶媒をボールミルで混合、粉砕し、次にスラリーをロータリードライヤーで乾燥しフレーク状にした後、ミキシングロールで加熱しながら均質に混練し、仕上げロールに適した混練物を得ることができる。

3. 5 成形前処理としての混練について³⁾⁻⁵⁾

3. 5. 1 混練の定義

造粒物や成形体を作るための前処理として、粉体と液体とを攪拌し混合することが一般的である。例えば、表3-1および図3-10に示すように、混合は粒子径や組成の異なる粉体を乾式でかき混ぜて均質化する単一操作のことで、打錠成形の前処理に行われる場合が多い。それにさらに水（溶媒）を添加し分散工程を行った後、泥漿をドクターブレードで成形することができる。或いは、分散工程の後、これに結合材を添加し、水分を調整しながら、粉体表面に結合材をよくコーティングし、それにより結合材同士が接着され、粉体が均一に結びついて、巨視的な凝集物を得る。この凝集物は可塑性が付与されている。このような単一操作を混練と呼ぶ。

粉体業界では混練や捏和という言葉が頻繁に使われるが、これらの単一操作の区別は比較的漠然としており、明瞭な境界はつけにくい。混練と捏和、分散、混合の単一操作の違いに関して、橋本は以下の様に述べている。

『混練 (Mulling) は「粉体のまわりへの液体あるいはペーストによる必要最低限のコーティング」である。捏和 (ねっか、Kneading) とか、分散 (Dispersion) や混合 (Mixing) などにもよく似た操作の用語として、しばしば使われているが、はっきりした区別はない。あえて定義した場合、表3-2のようになる。混練は捏和、分散、混合をミックスしたものと受けることができる。すなわち混練は粉体の種類や粒度の異なるものが配合されている場合には、混合が行われなければならないし、結合材としての微粉あるいは添加材としての微粉を配合するときなどは液体分とともに練る捏和が必要で、またそれらの微粉が凝集しているものであるならば分散させなければならないからである。つまり捏和、分散および混合を総合したものに、さらに液体分あるいはペーストの粉体のまわりへのコーティングが加わるのが混練であり、従って、混練=f (捏和、分散、混合、コーティング) と表わすことができる。』

ここで重要なのは、各操作において取り扱う粉末凝集塊の粒度が異なることであり、それらの凝集をほぐし、粒度を調整出来る可能性をもつことである。その結果、混練、捏和、分散、混合操作により得られた混合体は、その操作前と操作後で、粉末凝集粒子の充填間隙の大きさつまり細孔分布が大きく変化することになる。これは、触媒においては、反応物の細孔内の拡散や分子篩い効果に大きな影響を与えることになる。また粉末凝集粒子がほぐされ、粒度分布がブロードになることで、様々な大きさの粒子が粒度配合される。その場合、微小粒子はコーティングされる水和層が厚くなり、ぬれ性つまり水分の保持能力が高くなる。その結果、これら混合体は疑似ニュートン流体に近づき混練物、捏和物と呼ばれる状態になり、湿式成形において良好な成形性を示す。

表 3-2 混合、混練、捏和、分散の定義（橋本の表を編集）³⁾⁴⁾

種類	説明	粉体の粒度	粉体・液体・気体の 充填様式
混合	2種以上の粉体を乾いた状態あるいはごく少量の液体の入った状態で、均一に分散させる操作	広範囲	Dry Pendular
混練	粉体のまわりへの液体あるいはペーストの必要最低限のコーティング操作	粗い(>50 μ)	Pendular Funicular I Funicular II
捏和	粉体をほぐしながら、そのまわりに液体をコーティングあるいは液体でぬらす操作	細かい(<50 μ)	Funicular II Capillary
分散	粉体をほぐしながら、液体でぬらし、液体中に均一に分布させる操作	ごく細かい(\ll 50 μ)	Capillary Slurry

* 粒度は目安

3. 5. 2 混練にかかわる諸因子

粉体のまわりへの結合材などのコーティングが混練であることは前項で述べたが、これに影響する諸因子は他にある。前項では粉末凝集塊をほぐすためには、各粒子サイズに適した、捏和などの固-液-気的配合度合いを調整した単一操作の選択が重要であることを述べた。しかし、そのなかで基本になる主要因子は、単一操作にかかわるものに加え、混練機的能力や性質により分類でき、物理的因子が重要となる。前者は材料自身の粘性とぬれ性、後者は混練機がもっている特有のコーティングする能力とその早さである。混練のしやすさは短時間に粉体粒子をほぐし、液体を十分なコーティングを完了することであるが、そのために、短時間コーティングを可能にするような構造の混練機で、混練能力が高く、混練物に適度な負荷を与えることが出来る混練機を選択することが重要である。つまり、混練負荷を任意のコントロールできるようにすることが、触媒成形体の物性を調整することにつながる。また、有機バインダー等成形用添加剤の粘性を低め、粉体と成形用添加剤のぬれをよくすることも重要であり、その粉体の性状や混練等の操作中の pH などの性状にあった成形助剤を選択することも良好な成形体を得るために重要である。

3. 6 混練機の種類³⁾⁻⁵⁾

多くの成形法の前処理として混練を必要とするものが多い。前項では混練機的能力の理解と選択が得られる触媒の諸物性を決定するために重要であることを述べた。また使用するものが粉体であるか、ゲルであるかなど触媒の諸性質により、最適の混練機構が必要とされる。それゆえ機械の種類は多い。混練効果に直接効果を与える駆動部の形式

によりそれを大別すると、①ホイール型、②ボール型、③ブレード型、④ロール型、⑤その他(らいかい機など)、の5つに大別できる。

3. 6. 1 ホイール型混練機

A. ミックスマラー (図 3-10) : マラーホイール構造を持ち、ニーディング (Kneading), スメアリング (Smearing), およびスパチュレート (Spatulate) の 3 つの作用を粉体と結合材などに同時に与えることができる。これらを図解すると表 3-3 のようである。また Kneading と Smearing 作用を説明する模式図も示す。マラーホイールの回転時に発生する外側と内側の相対的なスリップと、主軸に対して偏心して取り付けられたマラーホイールの横すべりによる複合作用で“へらなで”作用をしている。

B. アイリッヒミキサー (インテンシブミキサー) : 本機はローターとパンが互いに逆方向に回転する方式である。図 3-11 は逆流回転時の物の流れの概念図である。これもローターがパンに対し偏心位置に配置されることで、パン-ローター間で物がシアリング (Searing) される。またパン自体が傾斜している R 型 (図 3-12) は物の重力によりパン内での物の上下運動が行われ、さらにパン壁面にスクレーパーを設置することで、より均一な混合が可能となる。D 型 (図 3-11) にはローター以外にスターを設置することで水平型では不可能な物の上下運動を補っている。アイリッヒミキサーの他の特徴としては比較的高粘度体では造粒物を調製することも可能であり造粒成形機としても扱えることである。

3. 6. 2 ブレード型混練機

圧縮効果と剪断効果を発揮する混練機である。ホイール型と比べ、このブレード型は駆動部の形状や速度、処理する混練物の粘性などが多種多様で用途の幅も広く、粉体処理の分野で多く使用される。

A. 双腕型ニーダー :

2 本のブレードがパン内で互いに反対方向に内側に向かって回転し混合、混練、捏和を行う。回分式 (図 3-13) と連続式、加熱、冷却、機械加圧、雰囲気加圧や減圧など、要求に合わせいろいろな仕様が付与されている。触媒調製では、加熱効果により濃縮、熟成にも用いることができる。タンゼンシエル型は、ブレードを不等速にすることで、混練物をパンの下方向に巻き込み、剪断と圧縮を繰り返して混練する。

B. Henschel mixer : 高速の混練が迅速うことの出来る混練機である。高速回転する羽根によって、パン内の混合物は、下羽根によって回転力を与えられ、上方向に流動します。また上羽根によって強力に剪断される。この剪断力の差が、きわめて短時間の分散混合を可能にする。一方欠点としては摩擦により、かなりの発熱が生じるので、熱を嫌う物質に対してはパンを冷却構造にする必要がある。ビード造粒の前処理として使用が試みられている。

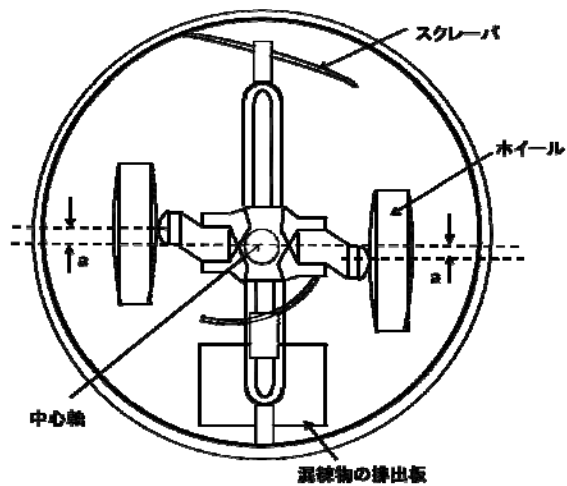

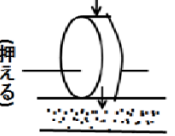
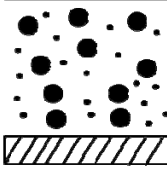
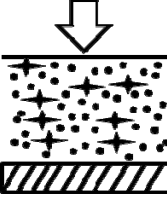

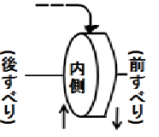
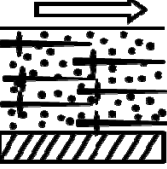
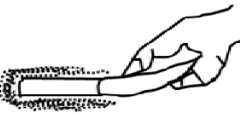
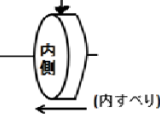
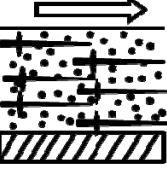


図 3-10 ミックスマラーの構造[橋本の資料から再作図]³⁾⁻⁵⁾ およびその外観写真

表 3-3 ミックスマラーの混練作用の説明（橋本の表を編集）³⁾⁴⁾

名称	作用	手の作用の図解	ホイールの作用の図解	ミックスマラーによる混練模式図
ニーディング	圧縮	手でぐーっとにぎる 	ホイールでぐーっと力を加える (押える) 	混練前 ホイールの圧力が加わる前は結合材などが粉体内にマクロ的に存在している  
スメアリング	せん断	合わせた手の中心を軸に左右に回転する 	ホイールは回転しながら粉体層にせん断力を加える (後すべり) (内側) (前すべり) 	
スパチュレート	へらなで	へらで押しながら引く 	ホイールは回転しながら内すべりし、へらねをする (内すべり) 	

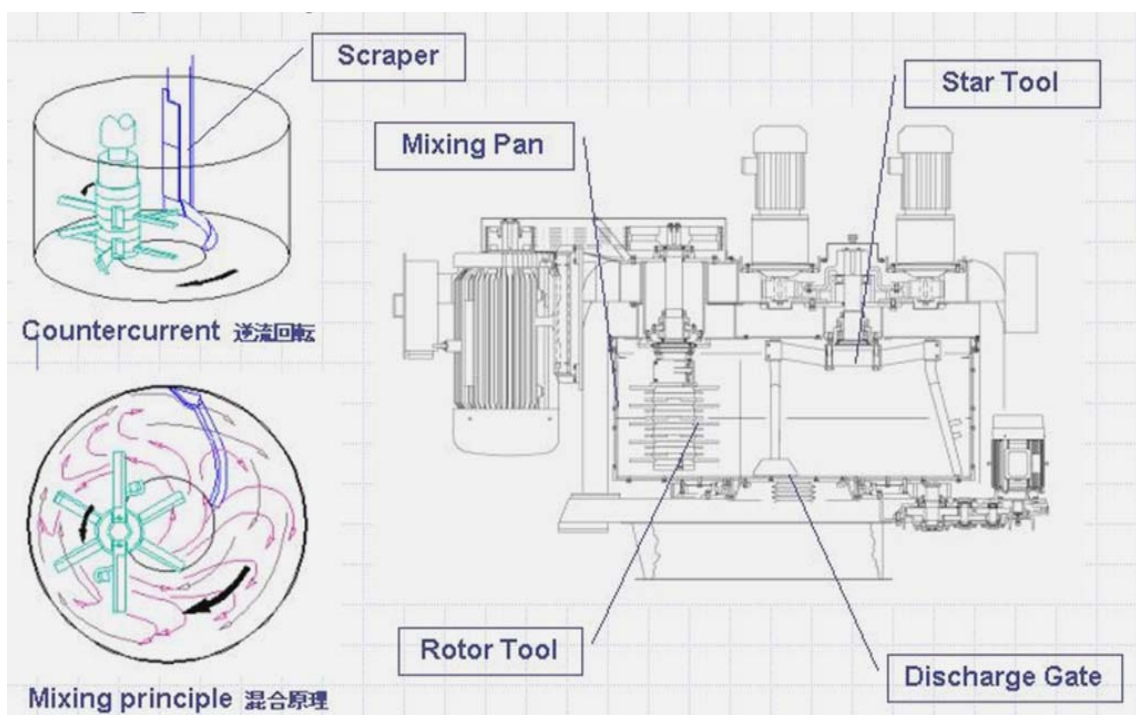


図 3-1-1 インテンシブミキサー (D 型) の構造と混練原理



図 3-1-2 インテンシブミキサー (R 型) の外観写真



図 3-1-3 ブレード型 (双腕型ニーダー) 混練機の外観写真

3. 6. 3 ロール型混練機

双腕型ニーダー等では、混合捏和し難い、疎水性の粉体と液体を、容易に混練出来る強力混練機である。数 10 ミクロン以下の微粒が対象であり、ものによっては 1 ミクロン以下の可能である。また多量の液体あるいは可塑性物質を配合するものに適用される。ロールの間隙は粘性や分散性により選択され、高粘度のものほど大にし、分散しにくいものほど小にし、且つ圧力を増す。混練機構はホイール型と同様、圧縮、剪断、へら押し の 3 つの作用が組み合わさったものである。

A. Roll mill : ロールと呼ばれる円柱を 2-5 本組み合わせて混練するミルであり、一般には 3 本ロールミルが多く使われる。図 3-14 に 3 本ロールの混練原理図を示す。互いに異なる方向・速度比でロールを回転することで、材料は剪断されて引き延ばされ、へら押し の作用を同時に受ける。

B. コンティニアスニーダー : 連続式の横軸型混練機である。図 3-15 に外観を示す。粉体の造粒の前工程でも使用される。トラフの断面は 2 つの円がわずかに重なった形をしており、送りおよび戻しブレードが組み合わされ装填されている。材料に与える混練力の強弱を、両ブレードの数と組み合わせで調整可能である。

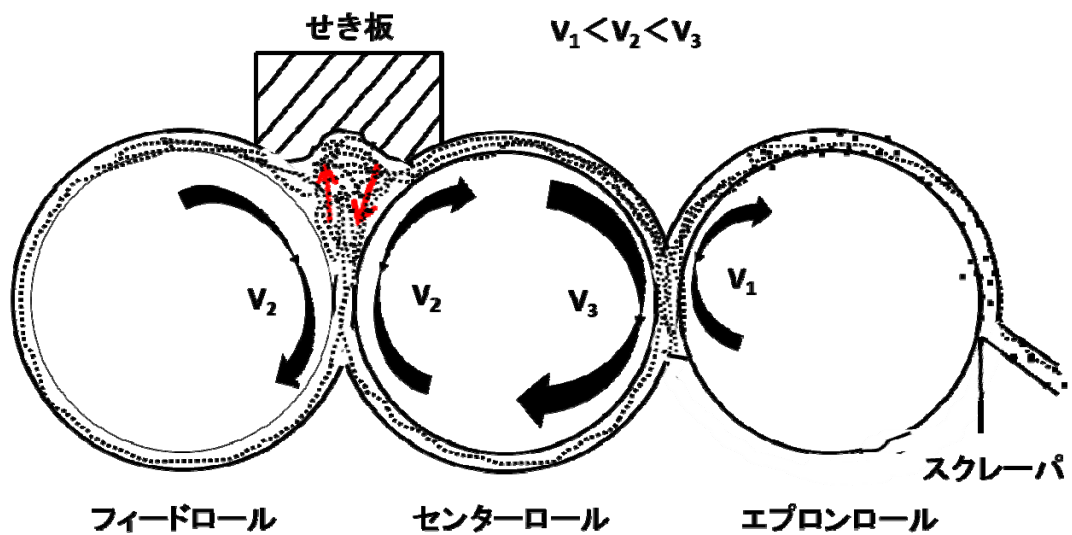


図 3 - 1 4 3 本ロールの混練原理図[橋本の資料から再作図]³⁾⁻⁵⁾⁾



図 3 - 1 5 コンティニアスニーダー外観写真
上：上部から見た投入口、下：横からの全体図

3. 7 成形用添加剤¹⁾

良質な成形体を得るには良質な混練物を得ることが前提である。そのためには無機凝集粉末塊と成形用添加剤のぬれを向上させることが重要であり、成形用添加材(有機バインダー等)選択と、その均質混合が重要である。

触媒成形体あるいは担体の成形加工において、加工性(可塑性)、保形性、成形体の均質性等を付与あるいは向上させるために、また焼成後に触媒の活性、細孔構造、機械的強度に悪影響させないという観点から、表3-4に掲げるような有機系添加剤が使用される。添加剤の役割により分類すると、

粉末あるいは捏和(混練)物等の成形加工性を向上させる可塑剤

- 1) 成形体の保塑性、生強度を向上させる高分子化合物結合剤、原料を均質に分散させる非イオン系界面活性剤等の分散剤
- 2) 原料の水和を向上させ水分の均質性を向上させる湿潤剤
- 3) 圧粉体あるいは捏和物と型との滑りあるいは型離れを向上させる脂肪酸系のステアリン酸類の潤滑・離型剤
- 4) 成形体の均質性等を向上させる消泡剤

が挙げられる。

これらに共通して、望まれることは、触媒毒とならないことはもちろん、少量ですむこと、安価であること、作業性の良いこと、残炭率の少ないことなどが挙げられる。有機系添加剤だけでなく、無機系添加剤が使用されることもある。それらは、成形体のグリーン強度と焼成強度を向上させるだけでなく、可塑性の付与に効果が有るものもある。結合材としては重合化性質の珪酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩、ホウ酸塩などが、可塑性付与材としてはモンモリロナイト系粘土等が使用される。しかし、無機系添加剤は、不純物を含む場合が多く、使用に際しては注意を要する。

これら添加剤の使用に際しての留意点は、温度、pH、混合割合と時間、養生時間等最適条件が存在することで、試作段階での条件の探索が重要である。また稀に、可溶性のモノマー、カチオンおよびアニオン等の物質が、添加剤の効果を低減させることがある。一例として、Cr, Fe, Cuなどの遷移金属の溶出イオンは、ポリエチレンオキシサイドの分子鎖を切断し、粘性を低下させるので、結果として可塑性を低下させる。また硫酸根等は、添加剤の効果を低減し、触媒毒となることが多く、担体あるいは触媒調製に際して、出来るだけ、成形加工前に洗浄工程で除去されることが好ましい。

表 3-4 成型用有機添加材¹⁾

成形方法	形状	用途例	結合剤	可塑剤	分散剤	湿潤剤	潤滑・離型剤	消泡剤
噴霧造粒	顆粒 微球形	FCC触媒 打錠成形の前処理	[1]	[2]	△	△	△	[3]
転動 球形機造粒	小球状	石油化学合成触媒	[4]	△	△	△	—	—
打錠成形	タブレット	水素化触媒	[5]	[6]	△	△	[7]	[3]
押出成形	ハニカム 円柱 パイプ	水素化処理触媒 脱硝触媒	[8]	[2]	△	[9]	[7]	—
	薄板 シート	SOFC電解質電極	[8]	[2]	△	[9]	[7]	—
射出成形	複雑形状	SOFC電極 セパレーター	[10]	[11]	—	—	[7]	—
ドクターブレード	フィルム、シート	SOFC電解質電極	[12]	[13]	[14]	[9]	—	[3]
カレンダーロール	フィルム、シート	SOFC電解質電極	[10]	[15]	△	—	—	[3]

△は使用例が少ない。—は使用しないことを示す。

[1] ポリビニルアルコール(PVA), メチルセルロース(MC), カルボキシメチルセルロース(CMC), アクリル系エマルジョン

[2] ポリエチレングリコール(PEG), グリセリン, プロピレングリコール; [3] n-オクチルアルコール, ポリアルキレン誘導体
ポリエーテル系誘導体, 非イオン界面活性剤; * 噴霧造粒の添加剤は、打錠成形の前処理の場合に使用されることが多い。

[4] MC, CMC * 転動および球形機造粒では有機系添加剤を使用しない例も少なくない。

[5] PVA, MC, ワックス系, エチレン-酢酸ビニル重合体, アクリル樹脂; [6] グリセリン, フタル酸エステル, n-ブチルアルコール

[7] 低分子ポリオレフィン, パラフィンワックス, ラウリン酸, ステアリン酸, オレイン酸等の脂肪酸および脂肪酸エステル, アミド、
エマルジョン; [8] MC, CMC, 澱粉, ポリエチレンオキサイド(PEO), PVA, ヒドロキシエチルセルロース(HEC)

[9] 非イオン界面活性剤, アルコール類; [10] フェノール樹脂, ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレン, エチレン-酢酸ビニル重合体
アクリル系樹脂; [11] ジブチルフタレート, ジオクチルフタレート; [12] MC, HEC, アクリル系ポリマー, PVA

[13] グリセリン, ポリアルキルグリコール, トリエチレングリコール; [14] リン酸塩, アクリル系オリゴマー

[15] フタル酸エステル, グリセリン

上記は成型用添加剤のごく一例である。成型用添加剤は各種メーカーが改良を続けており、各成型方法に適した数種の添加剤を
予め混合したものもある。

溶媒の水性、非水性や添加剤の組み合わせで、効果は全く異なるため、ごく一例として参考にして欲しい。

出展: 足立ら, 触媒便覧, 触媒学会編, 290-293, 299-301 (2008), 転載許諾済

3. 8 混練方法変更による触媒成形体物性の調整

調製された触媒原体の性能を最大限発揮させるには、成形までの前処理工程が重要であり、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスの場合、その性状および品質は、混練工程により決定される。無機凝集粉末塊のレオロジカル特性に関する知見を触媒凝集粉末塊に対して適用することで、触媒成形体の物性をコントロールできると推定した。そこで同一原料組成において、混練条件、特に固-液-気の配分が異なるように、配合手順と水の添加量を変化させた場合に調整された触媒成形体の物性の違いについて検証を行った。

3. 8. 1 実験

➤ 触媒調製装置

混練機：混練負荷記録付き、不二パウダル製、100L 双腕型ニーダー

なお、ジャケットを装備しており冷却水或いは蒸気を導入でき、ニーダー内の混練物を冷却或いは加温可能である。

成形機：本田鐵工製 50mm φ 成形機，金型 2mm φ 円柱

➤ 仕込み原料種および添加量：

石原産業製 93% TiO_2 -7% WO_3 粉体 = 23,6 dry kg

硝子繊維 (E 硝子，線径 10 μm ，長さ 6mm) = 1.25 dry Kg,

メタバナジン酸アンモニウム = 220 dry g

モノエタノールアミン = 250 g

ポリエチレンオキサイド = 250 g

カルボキシメチルセルロース = 250 g

15%アンモニア水 = 4.5 L

水 = 任意添加

➤ 混練方法：

混練工程時、混練負荷を測定しながら、水の添加と加熱により水分を任意に調整して混練作業を実施した。

水の添加量以外は、添加する原料種と合計添加量を一定とし、双腕型ニーダーに投入する、原料種の配合比と添加順序は、水の添加量とともに混練負荷を確認しながら、任意に変更した、2Case の混練を実施した。混練終了の基準は全原料添加後、一定の混練負荷範囲を維持できるように水を添加し、連続 60 分間冷却しながら均一捏和を行った後、捏和物を取り出し、日本ガイシ製粘度硬度計 NGK-01 で所定硬度内に入る事を確認した。

➤ 触媒細孔分布測定

2mm φ に押出成形された円柱状ペレットは 110℃ で 12hr 乾燥後、600℃ で 5h で焼成した。得られた触媒サンプルを Quantachrome 製水銀圧入法細孔分布測定装置 Pore Master 33GT にて、細孔分布を測定した。

3. 8. 2 実験結果および考察

図 3-16 に、同一原料組成で混練方法のみを変更した場合の、混練中の水分と混練負荷を示す。

混練負荷は水分の調整に合わせ変動していることが分かる。得られた触媒サンプルの細孔分布測定結果を図 3-17 に示す。触媒の仕込み原料組成は同じにも関わらず、Case-1 は Case-2 に比べ、トータルの細孔容積が大きい。また 10~20nm 付近のピークを有する細孔と、100~200nm 付近にピークを有する細孔それぞれが、Case-1 は Case-2 に比べ大きな細孔にシフトしていることが分かる。

検証の結果、同一原料組成でありながら、混練、捏和による固-液-気の配分を任意に調整することで、触媒成形体の細孔分布(構造)をコントロールする事が可能であることを確認した。

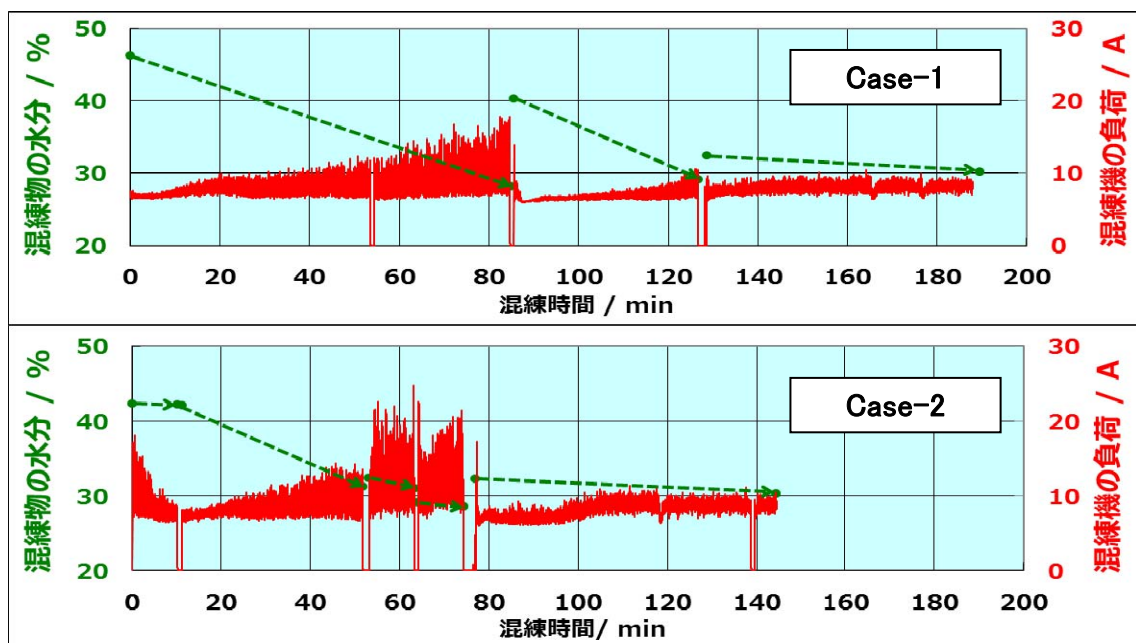


図3-16 混練条件に対する混練物水分と混練負荷の変動比較

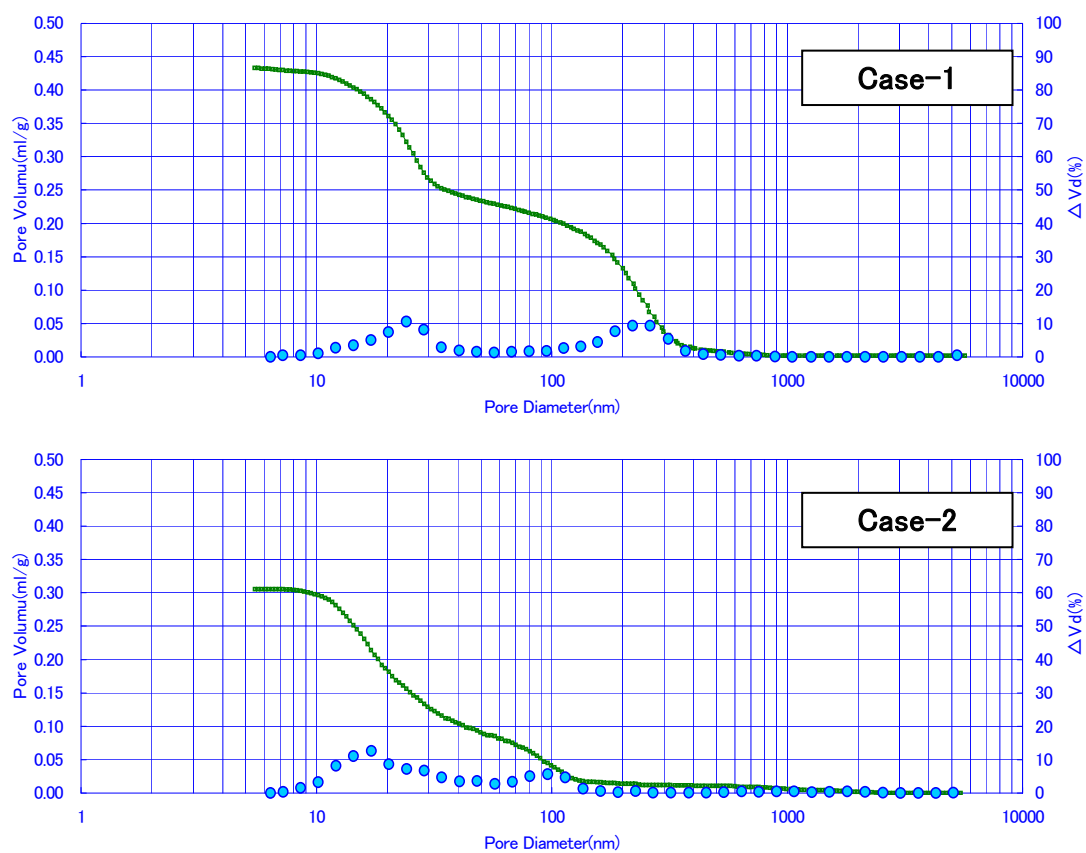


図3-17 触媒成形体の Hg 圧入法による細孔径分布測定

3. 9 結言

本章ではバイオマス混焼排ガス適用のための、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスと触媒性状に関して解析した。調製された触媒原体の性能を最大限発揮させるには、成形までの前処理工程が重要であり、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスの場合、その性状および品質は、混練工程により決定される。

凝集粉末塊のレオロジカルな特性は、固相、液相、気相の連続相と不連続相が複雑に絡んだ pendular、funicular、capillary、slurry と呼ばれる領域における充填形態の粘塑弾性体の性質に起因する。

このレオロジカル特性は、最適な成形方法を示すことができるが、混合、混練、捏和（ねっか）、分散という、凝集粉末塊と液体とを、均一かつ均質に混ぜ合わせる単一操作としても区分可能である。ここで重要なのは、各操作において取り扱う粉末凝集塊の粒度が異なることであり、それらの凝集をほぐし、粒度を調整出来る可能性をもつことである。その結果、混練、捏和、分散、混合操作により得られた混合体は、その操作前と操作後で、粉末凝集粒子の充填間隙の大きさ、つまり細孔分布が大きく変化することになる。これは、触媒においては、反応物の細孔内の拡散や分子篩い効果に大きな影響を与えることになる。

従って、無機凝集粉末塊のレオロジカル特性に関する知見を、触媒凝集粉末塊に対して適用することで、触媒成形体の物性をコントロールできると考え、双腕型ニーダーにて、混練条件、特に固-液-気の配分が異なるように、配合手順と水の添加量を変化させた場合の、触媒成形体の物性の違いについて検証を行った。

検証の結果、混練、捏和、分散による固-液-気の配分を任意に調整することで、同一触媒組成において、触媒成形体の細孔分布(構造)をコントロールする事が可能であることを確認した。

第 4 章

バイオマス混焼排ガス向脱硝触媒の設計、開発、検証

概要

第4章では、第2および3章によって得られた知見から、バイオマス混焼排ガス向脱硝触媒の設計、開発、検証を行った。Ca成分のように触媒細孔閉塞を起こす触媒劣化成分の場合、その細孔構造を閉塞され難いように最適化させることが劣化防止に対して有効な手段となり得る。触媒凝集粉末塊の固・液・気配分のレオロジカル特性を応用した製造プロセス調整により、幅数 μm 、長さ数 $100\mu\text{m}$ の比較的大きなクラックの数を増加させた触媒成形体を調製することが出来た。本改良触媒は設計思想通り、従来触媒に比べ、Ca成分に対する劣化抑制効果が確認された。K成分は触媒表面から内部への拡散が確認されており、触媒の内部の V_2O_5 もK成分により被毒されていることが考えられる。この活性点被毒による劣化を抑制する手段として、拡散の早いアルカリ金属成分の触媒への物質移動を阻害することが考えられる。X化合物をハニカム触媒ガス入り口側表面にコートした触媒は、K成分に対する劣化抑制効果が確認された。これはX化合物への、K成分のトラップにより、触媒へのK成分の拡散が抑制され、活性点の被毒が減少するためと考えられる。

第 5 章

結論

5. 1 結言

火力発電所から排出される排ガス中の窒素酸化物低減(NO_x)のために、 NH_3 を還元剤とする選択的接触還元(SCR: Selective Catalytic Reduction)法の脱硝触媒が広く用いられている。国内の火力発電の中で、石炭火力発電は燃料費が LNG などと比べ低いことから、ベース電源として多く稼働しているが、発熱量あたりの CO_2 排出量が多いという問題がある。そこで、石炭火力発電は CO_2 排出量削減のため、燃料としてバイオマス燃料を混焼させる検討が行われている。現状の日本における石炭火力発電においては、バイオマス燃料の混焼比率も 3%程度と低めであるが、将来に向けてバイオマス混焼比率増大に関する各種検討も進められている。ところが本燃焼排ガスは、アルカリ金属等の劣化成分が多く含まれ、脱硝触媒の活性を著しく低減させる可能性がある。従って、バイオマス燃料の混焼時の脱硝触媒への影響に関する調査が必要である。

本研究では、石炭火力発電のバイオマス混焼時における、高濃度 SO_x ガスおよびアルカリ金属とアルカリ土類金属の高含有ダストを含む、特有の排ガスに対して、耐性のある脱硝触媒を開発することを目的とした。また、その手段として $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 系脱硝触媒の劣化機構解明と、脱硝触媒製造プロセス調整による劣化抑制手段の重要性を示す。

第1章では、研究背景及び、本論文で提唱する SCR 法脱硝触媒に関して、開発経緯および反応機構、触媒形状、また適用用途とそれら各種燃料排ガスに対する劣化要因、そしてそれらに基づく触媒設計基準について述べた。その上で、石炭火力発電におけるバイオマス混焼に適応した新たな脱硝触媒の開発の位置づけについて述べた。

第2章では、バイオマス混焼排ガスによる、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 系脱硝触媒の劣化機構を解明するために、まず強制劣化試験方法を確立した。強制劣化試験は、実際のバイオマス燃焼灰を用いた灰スラリーによる触媒への湿式含浸による劣化試験と、模擬劣化物質として KCl および CaCl_2 の蒸気またはエアロゾルを触媒に曝露させて劣化させる試験を行った。いずれもプラント運用時の状態を模擬するために、前者は、バイオマス燃焼灰濃度と溶媒種を変えることで、劣化物質の触媒への物質移動量の違いにより劣化状況を解析した。後者は模擬劣化物質を H_2O と SO_2 の共存下で触媒に曝露することで、それぞれの劣化状態の違いを解析した。バイオマス燃焼灰スラリーへの触媒含浸試験の結果、液体の水が共存する環境下では、バイオマス燃焼灰からアルカリ金属成分が触媒へ移動し、活性点を被毒することにより、脱硝性能の低下を進行させると考えられる。模擬劣化物質による脱硝触媒への強制劣化試験を行った結果、 SO_2 ガス共存下での KCl

エアロゾル曝露の場合、K 成分は触媒内部に浸透した。同条件下での CaCl_2 エアロゾル曝露の場合、触媒表面近傍に Ca 塩が析出した。これら強制劣化させた曝露触媒の NH_3 -昇温脱離試験を行った結果、KCl 曝露触媒では、 NH_3 脱離ピークが著しく減少した。 CaCl_2 曝露触媒は、 NH_3 脱離ピークの減少は KCl に比べ小さいが、 SO_2 の脱離ピークが減少した。これは SO_2 が CaSO_4 として固定化されたためと考えられる。以上のことから、K 成分は活性点(酸点)を被毒することで化学的劣化を促し、Ca 成分は CaSO_4 が触媒の細孔を閉塞することで物理的劣化(反応ガスの拡散阻害)を促すことが推定された。

第3章では、バイオマス混焼排ガス適用のための、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスと触媒性状に関して解析した。調製された触媒原体の性能を最大限発揮させるには、成形までの前処理工程が重要であり、ハニカム状脱硝触媒の製造プロセスの場合、その性状および品質は、混練工程により決定される。無機凝集粉末塊のレオロジカル特性に関する知見を触媒凝集粉末塊に対して適用することで、触媒成形体の物性をコントロールできると考えた。検証の結果、混練、捏和、分散による固・液・気の配分を任意に調整することで、触媒成形体の細孔分布(構造)をコントロールする事が可能であることを確認した。

第4章では、第2および3章によって得られた知見から、バイオマス混焼排ガス向脱硝触媒の設計、開発、検証を行った。触媒の表面がマスキングされたり、触媒細孔がプラグgingされたりすると、反応に供される活性点の数が減少したり、反応ガスの拡散が阻害されて反応の効率が低下する。Ca のように触媒表面においてマスキングやプラグgingを引き起こしたりする触媒劣化成分の場合、触媒の細孔構造をマスキングやプラグgingが起こり難いように最適化させることが劣化防止に対して有効な手段となり得る。触媒凝集粉末塊の固・液・気配分のレオロジカル特性を応用した製造プロセス調整により、幅数 μm 、長さ数 $100\mu\text{m}$ の比較的大きなクラックの数を増加、また細孔径 100nm 以上のマクロ細孔の容積を増加させた触媒成形体を調製することが出来た。本改良触媒と従来触媒を CaCl_2 エアロゾル曝露により劣化度合いを比較した結果、設計思想通り、前者は後者に比べ、脱硝性能低下が小さくなることを確認した。しかしながら、高細孔容積の本改良型触媒は KCl エアロゾル曝露試験の結果では、従来触媒と変わらない結果であった。そこで、この改良型触媒の反応ガス入口側のハニカム端面に、X 化合物をコーティングした触媒を調製し、強制劣化試験を行った。その結果、Ca 耐性は従来品と同定等、K 成分耐性のある触媒を見出すことができた。

K 成分および Ca 成分による V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 系脱硝触媒の劣化機構の理解は、バイオマス混焼に適応した脱硝触媒の開発の設計基準となり、無機凝集粉末塊のレオロジカル特性を応用した触媒製造プロセスが適用可能であることを示唆した。これらの検証結果に基づき、バイオマス混焼排ガスに対して劣化抑制機能を有する触媒の設計、開発、検証を行った。これら、触媒設計基準の策定モデルは、的確かつ迅速な触媒開発のための重要なモデルである。

今後は、得られた結果を基に、バイオマス混焼排ガスに耐性のある、触媒設計の最適化を行うと共に、火力発電所での実証試験を早期に行う。

実証化の後、今後の日本の安定的な電源確保と CO_2 排出削減のため、多くの火力発電所で、本開発触媒が使用されることを強く望む。

研究業績一覧

[公表論文]

1. 足立健太郎, 内田浩司, 中島昭, 春山哲也, ハニカム状 SCR 触媒による排煙脱硝, アロマティックス, 66, 10-20 (2014)
2. 足立健太郎, 内田浩司, 幸村明憲, 鎌田博之, 中島昭, 春山哲也, バイオマス混焼石炭焚きボイラにおける脱硝触媒の劣化特性, 日本エネルギー学会誌, 94, 1371-1377 (2015)

[公表論文(共著)]

1. 幸村明憲, 鎌田博之, 足立健太郎, 内田浩司, バイオマス混焼排ガス向脱硝触媒の耐久性向上に関する研究, 火力原子力発電, 66(7), 443-445 (2015)

[学会発表(国内)]

1. 足立健太郎, 内田浩司, 幸村明憲, 鎌田博之, 中島昭, 春山哲也, 石炭火力発電におけるバイオマス混焼による SCR 脱硝触媒の劣化特性, 日本エネルギー学会関西支部 第 59 回研究発表会, No.13, 2014.12.5 (京都大学桂キャンパス, 京都)

[学会発表(海外)]

1. 足立健太郎, 排煙脱硝触媒関連技術・製品の紹介および応用事例, 清華大学環境学院主催 第二回 国際環境技術合作大会, 2014.10.16-17 (清華科技园国際議会場中心, 中国北京)

[特許]

1. 足立健太郎, 内田浩司, 幸村明憲, 鎌田博之, 石炭およびバイオマス混焼排ガス処理用ハニカム触媒、その製造方法およびそれを用いた石炭およびバイオマス混焼排ガス処理方法, 特願 2015-001637, 2015.1.7 出願

平成 27 年 12 月 9 日現在

謝辞

本論文は、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 教授 春山哲也 先生の丁寧なご指導のもと作成したものです。ご多忙の中、多くのご意見やご指導を受け賜りましたことを深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、九州工業大学大学院 教授 篠崎信也 先生、准教授 加藤珠樹 先生、ならびに金沢大学 教授 福間剛士 先生には多大なご指導、そして適切なご意見、ご助言を賜りました。ここで厚く御礼申し上げます。

また、株式会社 IHI 幸村明憲様、鎌田博之様におかれましては、共同研究の枠組みを越え、多大なご助力を頂きましたことに深くお礼申し上げます。

日揮触媒化成株式会社 触媒・新素材研究所 中島 昭 研究所長 ならびに脱硝研究グループ、検査グループの皆様には、多くのご助言ならびに、触媒評価、解析を行って頂きましたこと感謝致します。特に内田浩司様とは多くの議論をかわし、触媒調製にご尽力頂きました。目標の開発触媒を得ることができたのは、偏に貴殿のご尽力のおかげであると深く感謝致しております。

本研究を進めるにあたり、惜しみない協力をしてくださった高辻義行様、山崎亮太様をはじめ、春山研究室の皆様に改めてお礼申し上げます。

皆様に感謝の意を表し、これを持って謝辞とさせていただきます。

足立健太郎

参考文献： References

- 1) 足立健太郎, 福田盛男, 触媒便覧, 触媒学会編, 290-293, 299-301 (2008), 引用, 転載許諾済
- 2) 梅屋薫, 粘土工業における成形の理論と実際, 社団法人窯業協会, 1-3 (1960)
- 3) 橋本建次, 混練技術, 産業技術センター, 19-21, 31, 78-81, 107-110, 147-149 (1978)
- 4) 橋本建次, 混練装置, (株)科学技術総合研究所, 4-10 (1986)
- 5) 素木洋一, セラミック製造プロセス I, II, 技報堂出版(株), 32-50, (1978)
- 6) 橋本建次, 造粒技術, エポテック株式会社, 39, 61-64 (1991)
- 7) G. C. Robinson, Eds. G. Y. Onoda, Jr. and L. L. Hench, 391-407, John Wiley & Sons (1978)
- 8) 山本 登, 和田重孝, セラミックス, 12, 37-42 (1976)
- 9) J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 355-379, Wiley (1986)
- 10) S. Blackburn, H. Mills and N. El-Bakhabkhi, *British Ceramic Transactions*, (1998), 97(5), 205-213
- 11) 椿 淳一郎, 廣瀬達也, 塩田耕一郎, 内海良治, 森 英利, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106 1210-1214 (1998)
- 12) W. J. Walker Jr. and J. S. Reed, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 1711-1719 (1999)
- 13) 奥本良博, 安宅 建, 近藤祥人, 石崎幸三, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 105 771-774 (1997)
- 14) 高橋 実, 鈴木 傑, 資源処理技術, B35(1) 21-27 (1988)
- 15) M. Takahashi and S. Suzuki, *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, 64(9), 1257-1261 (1985)
- 16) M. Takahashi, S. Suzuki and M. Kosakai, *Journal of the American Ceramic Society*, 69(1) 9-12 (1986)
- 17) L. Braun, J. R. Jr. Morris and W. R. Cannon, *American Ceramic Society Bulletin*, 64, 727-729 (1985)
- 18) 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101, 643-648 (1993)
- 19) 溝口忠一, 粉体工学研究会誌, 13, 144 (1976)
- 20) 溝口忠一, 工場操作シリーズ造粒編, 58, 化学工業社 (1968)
- 21) C. E. Capes, *Handbook Powder Tech.*, 97-102, Elsevier, Amsterdam (1980)
- 22) 溝口忠一, "造粒便覧", 173-197, オーム社 (1975)
- 23) K. Uematsu. *Powder Technology*, 88(3) 291-298 (1996)
- 24) D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, p.187, Dekker (1982)
- 25) 高橋 実, 清水 準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲, 鈴木久男, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 104, 510-516 (1996)

- 26) 高橋 実, 鈴木 傑, 粉体工学会誌, 25(11) 755-760 (1988)
- 27) D.-M. Liu and W.J. Tseng, *Ceramics International*, 24(6), 471-481 (1998)
- 28) F. Bordet, T. Chartier and J.-F. Baumard, *Journal of the European Ceramic Society*, 22(7), 1067-1072 (2002)
- 29) 寒川喜光, 日本接着学会誌, 32, 304-308 (1996)
- 30) 野村武史, 助剤でこんなに変わるセラミックス, TIC 出版, 175-189 (2005)
- 31) 素木洋一, 齋藤勝義, セラミックス成形用バインダー, 経営開発センター, 67-98, 165-176 (1984)